



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
BARCELONATECH

Escola d'Enginyeria de Barcelona Est

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en ingeniería química

TRATAMIENTO DE AGUAS ÁCIDAS CONTAMINADAS CON METALES PESADOS MEDIANTE MEMBRANAS DE NANOFILTRACIÓN



Memoria y Anexos

Autor:	Ignacio Smit Vidosa
Director:	Oriol Gibert Agulló
Co-Director:	Julio López Rodríguez
Convocatoria:	junio 2019

Resum

La indústria de la metal·lúrgia genera una quantitat elevada d'aigües contaminades que s'han de tractar. Aquestes contenen una elevada acidesa i un alt contingut de metalls pesants, i per tant requereixen un pretractament abans del seu abocament. Tradicionalment, aquestes es tracten mitjançant l'addició d'una base per neutralitzar l'acidesa i per eliminar els metalls com hidròxids. L'esgotament dels recursos miners i l'alt consum de reactius químics per al seu tractament ha fet que es promoguin escenaris d'economia circular per tal de recuperar components d'interès, com poden ser àcids i metalls de valor afegit, com el Cu o el Zn.

La nanofiltració (NF) es tracta d'una tecnologia de membrana que pot oferir unes bones propietats per al tractament d'aquests corrents àcids, ja que permetrà obtenir àcid com a permeat i, a la vegada, recuperar els metalls en dissolució.

Amb aquest treball es pretén estudiar la recuperació d'àcid i el rebuig de metalls amb una membrana de NF (Duracid de GE Osmonics) d'un aigua àcida que simula un residu de la indústria metal·lúrgica del coure. Aquesta dissolució es caracteritza per un pH àcid (<2) i un alt contingut de Fe. Altres impureses com Cu, Zn i As estan presents amb nivells de components traça. A més, els resultats es van modelitzar segons el "*Solution-Diffusion-Film Model (SDFM)*" per tal de determinar les permeabilitats dels diferents ions.

Els resultats experimentals van demostrar que la Duracid és adequada per al tractament d'aigües àcides de la indústria metal·lúrgica del coure, ja que la membrana va permetre rebutjar els metalls en dissolució ($>90\%$), mentre que l'àcid va ser transportat a través de la membrana (rebuig $< 30\%$). Les dades van demostrar que els fenòmens d'exclusió dielèctrica i l'exclusió de Donnan són els principals mecanismes de separació per a aquesta membrana. A més, aquestes dades van ser modelades d'acord al SDFM i es van determinar les permeabilitats dels ions.

Resumen

La industria de la metalurgia genera una cantidad elevada de aguas contaminadas que han de ser tratadas. Éstas contienen una elevada acidez y un alto contenido de metales pesados, y por lo tanto requieren un pretratamiento antes de su vertido. Tradicionalmente, estas se tratan mediante la adición de una base para neutralizar la acidez i para eliminar los metales como hidróxidos. El agotamiento de recursos mineros i el alto consumo de reactivos químicos para su tratamiento han hecho que se promuevan escenarios de economía circular con el fin de recuperar componentes de interés, como pueden ser ácidos y metales de valor añadido, como el Cu o el Zn.

La nanofiltración (NF) se trata de una tecnología de membrana que puede ofrecer unas buenas propiedades para el tratamiento de estas corrientes ácidas, ya que permitirá obtener ácido como permeado y, al mismo tiempo, recuperar los metales en disolución.

Con este trabajo se pretende estudiar la recuperación de ácido y el rechazo de metales con una membrana de NF (Duracid de GE Osmonics) de un agua ácida que simula un residuo de la industria metalúrgica del cobre. Esta disolución se caracteriza por un pH ácido (<2) y un alto contenido de Fe. Otras impurezas como Cu, Zn y As están presentes con niveles de componentes traza. Además, los resultados se modelizaron según el *“Solution-Diffusion-Film Model (SDFM)”* para determinar las permeabilidades de los distintos iones.

Los resultados experimentales demostraron que la Duracid es adecuada para el tratamiento de aguas ácidas de la industria metalúrgica del cobre, ya que la membrana permitió rechazar los metales en disolución ($>90\%$), mientras que el ácido fue transportado a través de la membrana (rechazo $< 30\%$). Los datos demostraron que los fenómenos de exclusión dieléctrica y la exclusión de Donnan son los principales mecanismos de separación para esta membrana. Además, estos datos fueron modelados de acuerdo al SDFM y se determinaron las permeabilidades de los iones.

Abstract

Metallurgic industry generates a huge amount of contaminated streams of water that need to be treated. These streams contain a high acidity and a high content of heavy metals, and therefore, they require a pre-treatment before pouring. Traditionally, these streams are treated by adding a base to neutralize the acidity and to eliminate metals such as hydroxides. The depletion of mining resources and the high consumption of chemical reagents for their treatment have promoted circular economy scenarios in order to recover components of interest, which may be acids and value-added metals, such as Cu or Zn.

Nanofiltration (NF) is a membrane technology that can offer good properties to treat these acid streams, since it will allow to obtain acid as permeate and, at the same time, recover the metals in the solution.

The purpose of this project is to study the recovery of acid and the metal rejection with a NF membrane (Duracid of GE Osmonics) from an acid water that simulates a waste from copper metallurgic industry. This solution is characterized by an acid pH (<2) and a high content of Fe. Others impurities such as Cu, Zn and As are present as trace components. Moreover, the results are modelled according to “*Solution-Diffusion-Film Model (SDFM)*” in order to determine the permeabilities of the different ions.

Experimental results show the Duracid is suitable to treat acid waters from the copper metallurgic industry, since the membrane allowed to reject the metals in solution ($>90\%$), as the acid moved through the membrane (rejection $< 30\%$). The data showed that dielectric exclusion and Donnan exclusion phenomena are the main separation mechanisms for this membrane. Besides, these results were modelled according to SDFM and the ion permeabilities were determined.



Agradecimientos

En primer lugar, me gustaría agradecer a mi tutor, el Dr. Oriol Gibert por darme la oportunidad de realizar este trabajo y mostrarse siempre receptivo por si tenía algún problema.

También quiero agradecer especialmente la ayuda proporcionada por el co-director, Julio López Rodríguez, que ha estado todos los días enseñándome y ayudándome en todo lo que he necesitado. Además, me ha guiado y me ha ayudado en la corrección de la memoria.

Me gustaría también agradecer la implicación del Dr. Jose Luis Cortina, que siempre se ha mostrado muy receptivo para guiarme y proporcionarme información.

Finalmente, quiero agradecer el apoyo proporcionado por parte de mis compañeros, amigos y familia para la realización de este trabajo de fin de grado.

Este proyecto ha sido financiado por el Proyecto Waste2Product (CTM2014-57302-R) y por el proyecto R2MIT (CTM2017-85346-R) financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO) y el Gobierno Catalán (2017-SGR-312) y por el proyecto LIFE-REMINE-WATER (LIFE17 ENV/ES/000315) financiado por la Unión Europea.



Glosario

DCE: Doble capa eléctrica

FC: Factor de concentración

ICP-MS: Espectrometría de masa por plasma acoplado inductivamente.
("Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer" en inglés)

ICP-OES: Espectrometría de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente
("Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer" en inglés)

IR: Infrarrojos

Jv: Flujo volumétrico transmembrana

Kw: Permeabilidad de la membrana

NF: Nanofiltración

OI: Ósmosis inversa

PI: Punto isoeléctrico

SEM: Microscopio electrónico de barrido ("*Scanning Electron Microscope*" en inglés)

TFG: Trabajo de fin de grado

TMP: Presión trans-membrana

UF: Ultrafiltración

Vcf: Velocidad de "*cross-flow*"

XPS: Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X ("*X-ray photoelectron spectroscopy*" en inglés)

Índex

RESUM	I
RESUMEN	II
ABSTRACT	III
AGRADECIMIENTOS	V
GLOSARIO	VI
1. PREFACIO	1
1.1. Origen del trabajo	1
1.2. Motivación	1
2. INTRODUCCIÓN	3
2.1. Objetivos del trabajo	3
2.2. Alcance del proyecto	3
3. PROCESO DE EXTRACCIÓN Y REFINADO DEL COBRE EN LA INDUSTRIA MINERALÚRGICA	5
4. FUNDAMENTOS DE LA NANOFILTRACIÓN	9
4.1. Introducción a las tecnologías de membrana	9
4.2. Características de la nanofiltración	10
4.2.1. Propiedades de la nanofiltración	10
4.2.2. Configuración de los módulos de membrana	12
4.2.3. Limitaciones de la nanofiltración	13
4.3. Mecanismos de transporte	15
4.3.1. Modelo “porus-flux”	15
4.3.2. Modelo disolución-difusión	16
4.4. Fenómenos de transporte	17
4.4.1. Polarización por concentración	17
4.4.2. Exclusión de Donnan	18
4.4.3. Exclusión dieléctrica	19
4.4.4. Doble capa eléctrica	21
4.5. Aspectos clave en el proceso de la nanofiltración	22
4.5.1. Punto isoeléctrico	22
4.5.2. Equilibrios en disolución acuosa	23

5.	APLICACIONES DE LA NANOFILTRACIÓN EN AGUAS ÁCIDAS	26
6.	MODELIZACIÓN DE LOS RESULTADOS	30
7.	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	34
7.1.	Diseño de la planta	34
7.2.	Características de la membrana	37
7.3.	Planificación de experimentos	38
7.4.	Protocolo de funcionamiento	40
7.4.1.	Preparación de las membranas	40
7.4.2.	Preparación del módulo y la planta	40
7.4.3.	Presurización de la membrana	41
7.4.4.	Preparación del experimento	42
7.4.5.	Presurización de la membrana con disolución	43
7.4.6.	Experimento	43
7.4.7.	Limpieza de la membrana	44
7.4.8.	Cálculos experimentales	44
7.5.	Técnicas analíticas	46
8.	RESULTADOS	49
8.1.	Estudio del efecto de la presión en el rechazo de iones	49
8.1.1.	Disolución con valores mínimos	49
8.1.2.	Disolución mínima-media	52
8.1.3.	Disolución con valores medios	53
8.1.4.	Disolución media-máxima	55
8.1.5.	Disolución con valores máximos	56
8.1.6.	Comparación del rechazo de los compuestos para las diferentes disoluciones	57
8.1.7.	Ajuste de los datos experimentales al SDFM	58
8.2.	Estudio del factor de concentración de los metales en disolución	59
8.2.1.	Disolución mínima	60
8.2.2.	Disolución media	62
8.2.3.	Disolución máxima	64
9.	CARACTERIZACIÓN DE LA MEMBRANA	66
10.	ANÁLISIS DEL PRECIPITADO	70
10.1.	Precipitado en las membranas	72
11.	IMPACTO AMBIENTAL	73

CONCLUSIONES	75
12. ANÁLISIS ECONÓMICO	77
BIBLIOGRAFÍA	83
ANEXO A. DIAGRAMAS DE ESPECIACIÓN	87
ANEXO B. IMÁGENES DE MICROSCOPÍA	93
ANEXO C. COMPARACIÓN DE RECHAZOS	99

1. Prefacio

1.1. Origen del trabajo

Actualmente la industria consume el 40% del agua en la Unión Europea (UE) y es el principal agente contaminador de los recursos hídricos. Dentro de la industria el 7% de las aguas residuales vertidas provienen de minas y canteras. Dicha agua es utilizada en el proceso de tratamiento de los minerales, y acaba siendo contaminada con una gran cantidad de metales pesados, además de presentar un pH ácido. Dada la peligrosidad de estas aguas, la gestión responsable, eficiente y sostenible de ellas debe ser un elemento fundamental para el sector minero y metalúrgico.

1.2. Motivación

Actualmente existen diferentes tecnologías para tratar el agua procedente de la industria minera. Sin embargo, es necesario desarrollar nuevas alternativas para optimizar el tratamiento del agua de esta industria. Para ello, el proyecto LIFE-REMINE-WATER (LIFE17 ENV/ES/000315) tiene como objetivo desarrollar un tratamiento de aguas de la industria metalúrgica basado en la economía circular para recuperar elementos de interés y agua. Para ello, se usarán membranas de nanofiltración y técnicas de electroquímica para recuperar metales de valor añadido presentes en esas aguas, como el cobre y el zinc, con el objetivo de ser reutilizados.

2. Introducció

2.1. Objectivos del trabajo

Este trabajo tiene tres objetivos principales:

- Evaluar los rechazos de los distintos solutos de un agua ácida residual mediante la membrana de nanofiltración Duracid en diferentes condiciones de presión trans-membrana (TMP).
- Concentrar lo máximo posible los metales del agua ácida residual tratada en la corriente de concentrado.
- Recuperar el ácido sulfúrico del agua ácida residual en la corriente de permeado.
- Comparar los dos puntos anteriores con distintas disoluciones que contienen diferentes concentraciones de metales (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ca, Ni, Zn, Cu, Mn, Pb, Na), metaloides (As) y no metales (H^+ , Cl^-).

Estos objetivos se plantean con la finalidad de mejorar el tratamiento de aguas que simulan una corriente de la industria del cobre a partir de un proceso de nanofiltración NF en una planta a escala laboratorio.

2.2. Alcance del proyecto

Este trabajo se puede dividir en tres partes. Inicialmente se comenta el proceso de extracción de minerales de la mina de cobre y el refinado del cobre; seguido del estado del arte, donde se explican las características principales de la técnica empleada, la NF, así como los fenómenos y los mecanismos de transporte que ocurren.

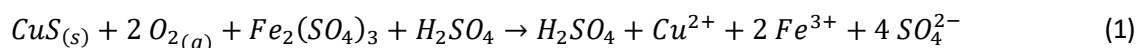
En segundo lugar, se expone información sobre la planta piloto a escala laboratorio donde se lleva a cabo la parte experimental. La planta está formada por un módulo de membrana plana por donde se hacen circular las distintas disoluciones que forman parte del experimento. Las muestras extraídas durante los experimentos se analizan mediante varias técnicas que se comentan a lo largo del proyecto.

Por último, se comparan los rechazos de los distintos compuestos que forman la disolución a medida que se aumenta la presión de trabajo y a medida que cambia su composición. Además, se estudia hasta qué punto se puede llegar a concentrar la disolución al eliminar el caudal de permeado.

Cabe destacar que en este proyecto solo se ha trabajado con una membrana, por lo que no se ha comparado con otras; y no se ha estudiado exclusivamente el efecto del pH, puesto que las disoluciones con distintos pHs también tenían distintas concentraciones de los demás elementos. Tampoco se ha estudiado el efecto que causa la variación del caudal de alimentación ya que ha sido una variable que se ha fijado en todos los experimentos.

3. Proceso de extracción y refinado del cobre en la industria mineralúrgica

El cobre se encuentra en la naturaleza como un mineral sulfuroso como la covellite (CuS), chalcopirite (CuFeS₂) y chalcocite (Cu₂S). Dichos minerales son de una pureza muy baja y se encuentran junto a otros minerales como el FeS, AsFeO, ZnS, etc. El proceso de obtención de cobre comienza con la extracción del mineral y su posterior molienda para obtener un tamaño de partícula inferior a las 150 µm. Posteriormente, tiene lugar el proceso de lixiviación ácida, en donde se añade también una cantidad muy grande de hierro para liberar el Cu²⁺ del CuS_(s) siguiendo la reacción global (1): (1)



A continuación, el lixiviado entra en el proceso de extracción líquido-líquido con el fin de separar el cobre del resto de metales y concentrarlo. Para ello se contacta el lixiviado con una fase orgánica (L_{org}) que absorbe el cobre. Posteriormente, dicha fase orgánica entra en un proceso de reextracción con ácido sulfúrico donde se recupera el cobre (con un factor de concentración (FC) = 10-20) y se regenera la fase orgánica que vuelve a la etapa de extracción. Las reacciones (2,3) resumen el proceso de extracción líquido-líquido: (2)

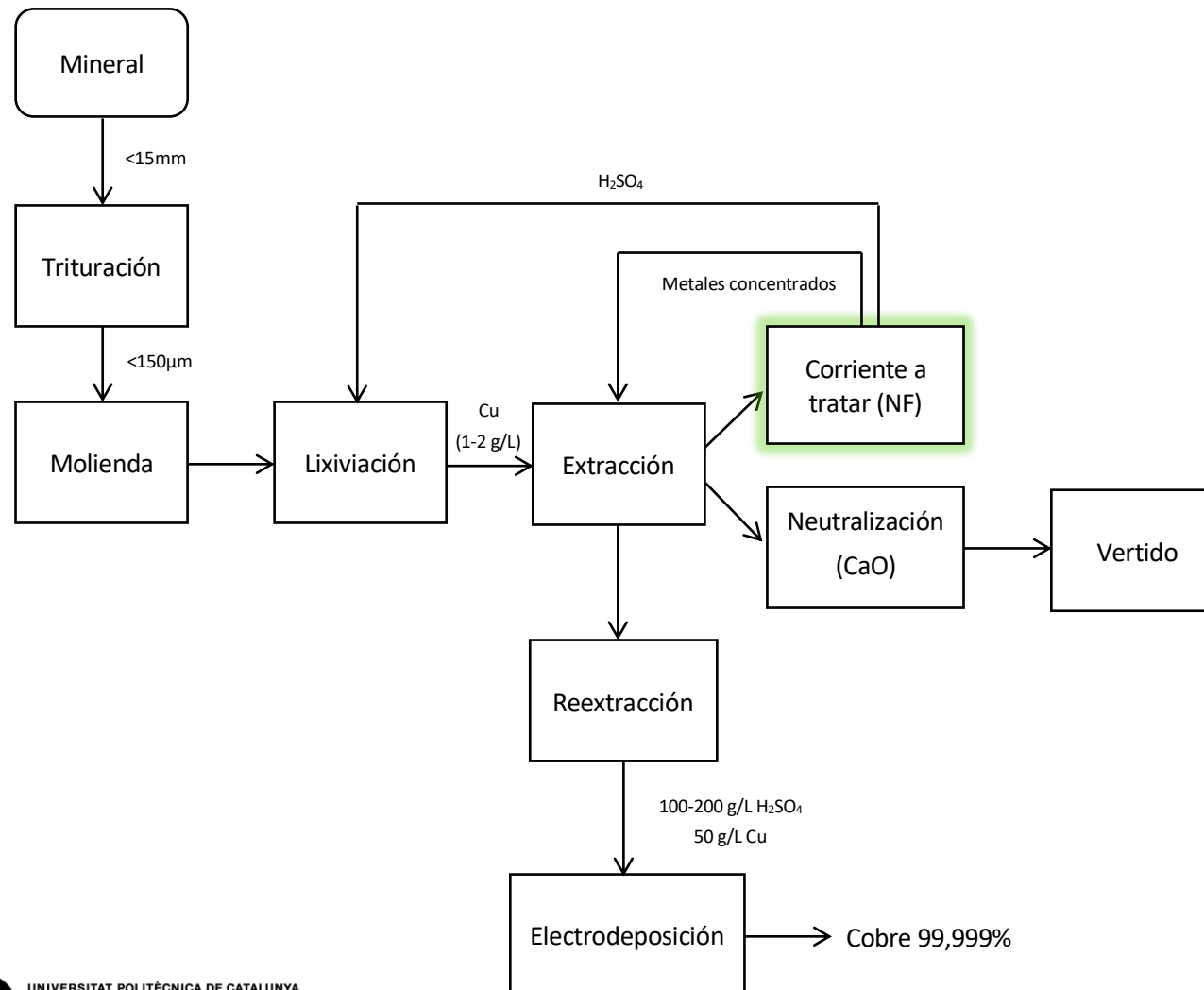


De la fase de reextracción sale una corriente de 100-200 g/L H₂SO₄ y 50 g/L de cobre que va a una etapa de electrodeposición, donde el cobre es recuperado con una pureza de 99,999% (1).

La fase acuosa que sale del proceso de extracción es tratada mediante la adición de cal (CaO) para neutralizar la acidez de la corriente y para eliminar los metales en forma de hidróxidos. Posteriormente, la corriente se filtra y es devuelta al río (1).

Sin embargo, las legislaciones cada vez más restrictivas en términos de volumen de vertido y de concentraciones de los distintos iones en disolución, hacen que se busquen esquemas de economía circular con el fin de valorizar los residuos que se generan. De esta forma, se busca que, en lugar de la neutralización con cal, se pueda tratar dicha agua mediante nanofiltración (NF) que permite, por una parte, concentrar los metales en disolución recirculando la corriente a la etapa de extracción y, por la otra, obtener una corriente pura de sulfúrico que se podría recircular a la etapa de lixiviación.

A continuació, se mostra el procés que és el origen del aigua a tractar (fig. 1).



4. Fundamentos de la nanofiltración

4.1. Introducción a las tecnologías de membrana

La aplicación de las tecnologías de membrana es un campo emergente y prometedor en sectores como la ingeniería química. Esto se debe a la gran cantidad de aplicaciones que tienen las tecnologías de membrana, las cuales son usadas para concentrar una disolución, eliminar solutos no deseados o fraccionar un líquido en dos de diferente composición. Una membrana se podría definir como una lámina fina semipermeable capaz de separar distintas sustancias de forma selectiva (en función de las propiedades fisicoquímicas) cuando se le aplica una fuerza impulsora (como un gradiente de presión, concentración, potencial...).

En cuanto al tipo de operación, las membranas se pueden dividir en dos grupos en función de la dirección del flujo respecto a la membrana: filtración directa (o *“dead-end”*) o filtración tangencial (o *“cross-flow”*). En el primer caso, la alimentación circula en sentido perpendicular a la membrana y los componentes retenidos se acumulan en su superficie. En el segundo caso, la alimentación circula tangencialmente a la membrana, permitiendo así que parte del agua permee a través de la membrana (dando lugar a la corriente del permeado) y parte del agua no (dando lugar a la corriente de rechazo o concentrado). La corriente de rechazo arrastra gran parte de los componentes que quedan retenidos y acumulados en la superficie de la membrana, formando el llamado ensuciamiento (o *“fouling”*, en inglés) de la misma. Para eliminar dicho *“fouling”* y devolver a la membrana sus propiedades iniciales, se pueden necesitar métodos químicos o físicos. Industrialmente, pese a que el método cross-flow requiere de un equipo más complejo, es el más utilizado principalmente porque la membrana tiene una mayor durabilidad (3).

Para los dos tipos de filtración, el permeado presenta concentraciones más bajas de soluto respecto la alimentación y el caudal de rechazo las presenta más altas, porque contiene los sólidos retenidos en un caudal más pequeño. En la fig. 2 se puede ver el esquema básico de una membrana operando en modo dead-end (izquierda) y tangencial (derecha) (3).

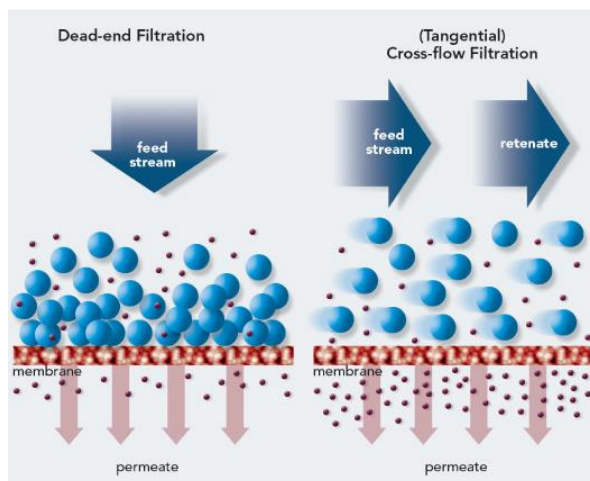


Fig. 2 Representación esquemática de la separación con membranas operando en modo dead-end (izquierda) y tangencial (derecha) (4)

4.2. Características de la nanofiltración

4.2.1. Propiedades de la nanofiltración

La NF es un tipo de operación de membrana impulsada por un gradiente de presión. En sus inicios, se consideraba como una variante de la ósmosis inversa (OI) y, a diferencia de ésta, no retiene totalmente iones pequeños y con poca carga, como podrían ser el cloruro y el sodio. La NF presenta ventajas con respecto a los otros tipos de membrana como la ultrafiltración (UF) o la OI, pues permite producir un flujo alto de trabajo y un rechazo más grande de iones polivalentes que de monovalentes con costes de operación y mantenimiento relativamente bajos. Estas propiedades hacen que las aplicaciones de la NF sean muy variadas, incluyendo el tratamiento de aguas residuales e industriales y también en aguas subterráneas para adaptarlas para el consumo humano. Asimismo, se pueden tratar aguas para evitar contaminar el medio o para eliminar metales (5).

Los mecanismos de separación de la NF son una combinación de los de la UF y la OI. En semejanza con la UF, la membrana no permite pasar los contaminantes de un tamaño molecular superior al tamaño de los poros de la membrana. Este mecanismo es conocido como tamizado. Por otro lado, igual que pasa con la OI, se considera que los componentes de la disolución se disuelven en el material de la membrana para posteriormente difundir a través de ella. Este mecanismo se conoce como difusión (5).

De esta manera, este tipo de membranas serían un intermedio entre la UF y la OI, ya que comparten características de ambas y tienen un tamaño de poro de entre 0,5 y 2 nm, como se muestra en la figura 3 (5):

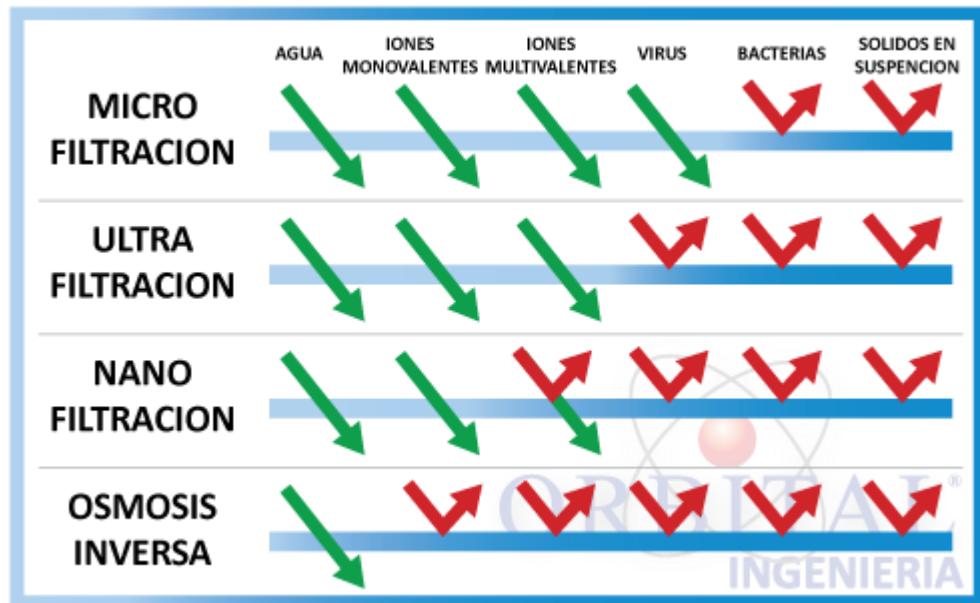


Fig. 3 Esquema de separación de partículas en función de la técnica empleada (6)

Las membranas NF pueden estar formadas por polímeros sintéticos, como polipropileno o polisulfona; por compuestos inorgánicos, como CaCl_2 o tetraetoxisilano (TEOS) o por combinación de dos materiales, como polianilina/ Fe_3O_4 o $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. El material de la membrana que se escoja dependerá de las condiciones de la alimentación, como pH, temperatura o presión (7).

La superficie de las membranas de NF puede presentar carga eléctrica en función de sus grupos funcionales. En función del pH, estos grupos pueden estar protonados o desprotonados, presentando, por lo general, una carga positiva a pH bajos y una carga negativa a pH altos. Este hecho provoca que, a parte de los mecanismos comentados previamente, se den otros fenómenos como la exclusión Donnan, la exclusión dieléctrica y la doble capa eléctrica (5), que se explicarán posteriormente en el apartado 4.4.

Uno de los parámetros de operación más importante de las tecnologías de membrana es el rechazo, que se define como el porcentaje de iones que no han podido pasar la membrana y se expresa con la siguiente ecuación (7):

$$R = \frac{C_f - C_p}{C_f} * 100 \quad (4)$$

Donde:

- R = rechazo (en %)
- C_f = Concentración del ion en la alimentación (mg/L)
- C_p = Concentración del ion en el permeado (mg/L)

Los rechazos para la NF se pueden resumir de la siguiente manera (7):

- Elevado rechazo de iones polivalentes (>90%) como Ca^{2+} , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , PO_4^{3-} , etc.
- Rechazo variable para iones monovalentes como Na^+ , Cl^- , H^+ , etc. Dependiendo la concentración y las diferentes variables el valor del rechazo puede ser incluso negativo.
- El rechazo de especies sin carga, materiales disueltos e iones cargados positivamente depende del tamaño o la forma de las moléculas en cuestión.

4.2.2. Configuración de los módulos de membrana

La membrana utilizada en un proceso de NF se encuentra contenida en un módulo que debe resistir las condiciones de presión de trabajo. Estos módulos se clasifican según su geometría y su estructura. Se pueden diferenciar cuatro tipos: configuración en espiral, tubular, fibra hueca y membrana plana (8). Se explicará el módulo de la membrana plana (fig. 4) ya que es el utilizado para este proyecto.

El módulo consiste en dos placas metálicas entre las que se coloca la membrana que se presurizan para evitar pérdidas. Además entre la membrana y las placas metálicas se añaden los *spacers*, que consisten en una malla de plástico que sirven para mejorar la transferencia de masa entre la disolución y la membrana (8).

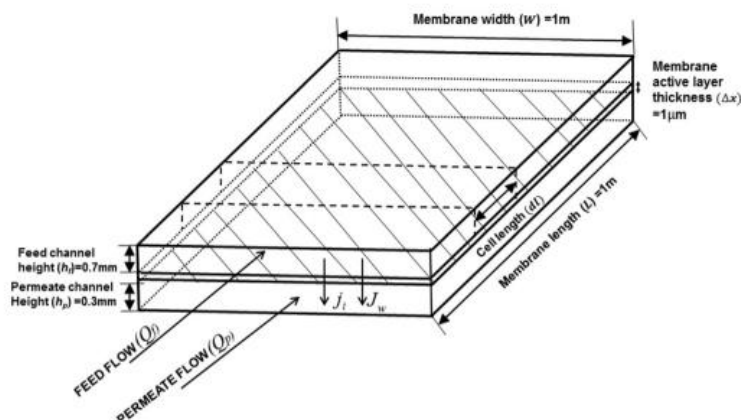


Fig. 4 Módulo de membrana plana (8)

4.2.3. Limitaciones de la nanofiltración

En todas las tecnologías de membranas, el hecho de que el soluto sea retenido por la membrana puede provocar el ensuciamiento de la superficie de la membrana. Estas sustancias pueden ocupar los espacios libres entre las cadenas poliméricas de las membranas, bloqueando el paso del soluto y, por lo tanto, afectando al rendimiento de la separación. También pueden reaccionar con el material de la membrana y deteriorarla. Es por ello que entre operación y operación es necesaria siempre una limpieza química o física (9).

El ensuciamiento de la membrana puede ser de cuatro tipos (figura 5), dependiendo de la naturaleza de las partículas que obstruyan la membrana: inorgánico, coloidal, orgánico y microbiológico; siendo los más frecuentes en el tratamiento de efluentes de la industria metalúrgica el inorgánico (*“scaling”*) y el coloidal (9).

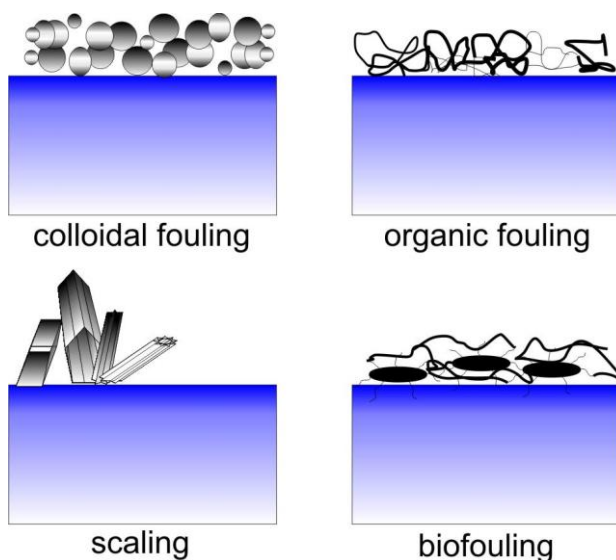


Fig. 5 Representación de las partículas que ensucian la membrana (10)

El ensuciamiento inorgánico o químico es causado por la precipitación de compuestos inorgánicos, sobretodo sales, sobre la superficie de la membrana. Eso sucede cuando la concentración de dichas especies es superior a la solubilidad límite (9).

El ensuciamiento coloidal sucede con partículas tanto orgánicas (algas, bacterias) como inorgánicas (Fe, Mg, S) en suspensión de tamaño nano y micro que suelen estar presentes en las aguas naturales y residuales (9).

El ensuciamiento orgánico proviene de aguas que contienen un alto nivel de materia orgánica natural, como el agua del río o de un lago. En este tipo de aguas, es el factor que más afecta a la disminución del flujo (9).

El ensuciamiento microbiológico es el resultado de la formación de biopelículas en la superficie de la membrana. Una vez se junta una bacteria a la membrana, se multiplican y producen sustancias poliméricas extracelulares que forman un gel viscoso (9).

Existen dos formas principales de eliminar el ensuciamiento de una membrana. La primera de ellas, más simple, es mediante un lavado físico a contracorriente ("*backwash*"), que consiste en hacer circular agua en sentido contrario al flujo de la alimentación con la que se trabaja. De esta manera, las partículas incrustadas en la membrana son expulsadas fácilmente. Se pueden distinguir dos tipos de ensuciamiento, uno reversible y otro irreversible. El primero de ellos, después de una limpieza, permite que la membrana vuelva a sus condiciones iniciales, mientras que, en el segundo caso, la suciedad no se logra eliminar completamente y es necesario hacer limpiezas químicas (11).

El segundo método, que es la limpieza química, tiene la ventaja de poder eliminar más partículas que el proceso físico y ser más precisa. Sin embargo, tiene los inconvenientes de ser más lenta, más cara y de tener cierto riesgo de dañar la membrana. Para eliminar ensuciamiento orgánico y microbiológico se usan agentes cáusticos como el NaOH; ácidos, como por ejemplo HNO_3 para eliminar óxidos de metales y coloides; y oxidantes como el H_2O_2 que ayudan a descomponer las partículas y forman compuestos más solubles (11).

La figura 6 muestra la diferencia que se produce entre el ensuciamiento reversible e irreversible al aplicar un lavado físico a contracorriente:

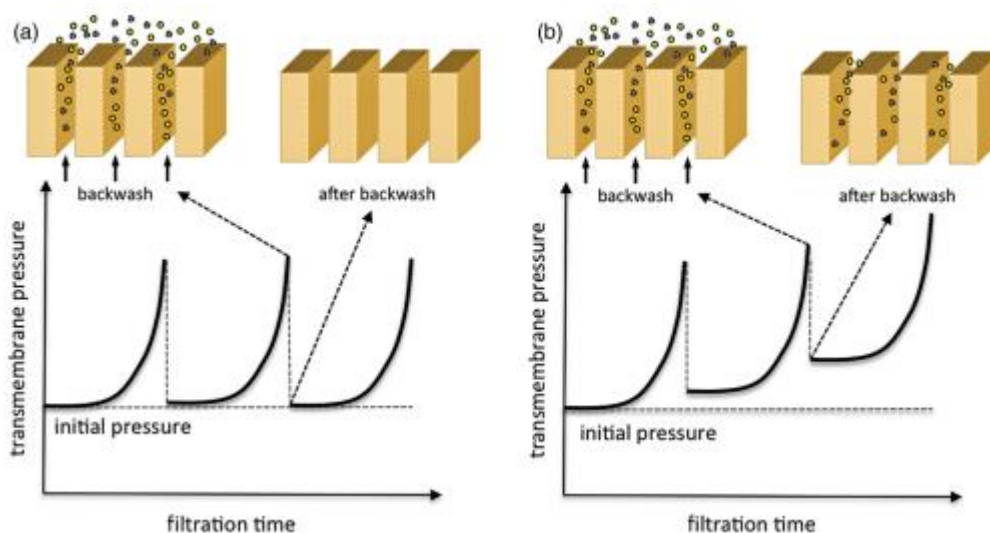


Fig. 6 Desarrollo de una limpieza reversible (a) y una limpieza irreversible (b) con un flujo constante (11)

4.3. Mecanismos de transporte

Para poder describir y predecir los diferentes flujos de solutos a través de las membranas es necesario conocer y entender los mecanismos a los que están sujetos. El parámetro por excelencia que permite describir el transporte de un soluto a través de una membrana es la permeabilidad de la misma respecto al soluto, la cual proporciona información sobre qué especies pasan a través de ella y cuáles no. De esta manera se puede seleccionar la membrana que más se ajuste a los solutos que se quiera retener. Hay dos modelos para describir el transporte a través de membranas NF: el modelo “porus-flux” y el modelo solución-difusión (12).

4.3.1. Modelo “porus-flux”

Este modelo se basa en la separación de solutos en función de su tamaño y el del poro de la membrana. Por ello, la membrana dejará permear las especies más pequeñas que el tamaño de poro de la membrana y aquellas de un tamaño superior no serán capaces de atravesar la membrana (13).

La ecuación que describe este modelo es la ley de Darcy (12):

$$J_i = K' c_i \frac{dp}{dx} \quad (5)$$

Donde:

- J_i = flujo [$\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$]
- K' = constante característica del medio [$\text{m}^3\text{s}/\text{kg}$]
- c_i = concentración del componente i en el medio [kg/m^3]
- $\frac{dp}{dx}$ = el gradiente de presión existente en el medio poroso [Pa/m]

La figura 7 muestra cómo pueden pasar los iones en función del tamaño (12):

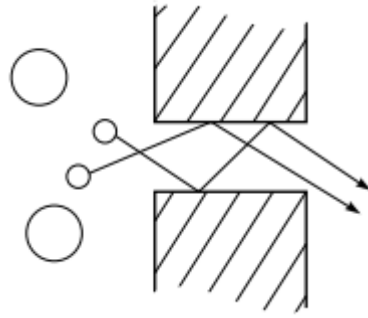


Fig. 7 Transporte explicado por el método porus-flux (12)

4.3.2. Modelo disolución-difusión

La base de este proceso consiste en el transporte de materia por un gradiente de concentración. Las moléculas en el medio de la membrana no tienen una dirección estable durante todo el proceso. Sin embargo, siempre que haya un gradiente de concentración, se puede saber que la mayoría de moléculas pasarán del lado más concentrado al menos concentrado. La diferencia principal con el modelo anterior es que se considera que las membranas no presentan poros, sino que tienen un volumen libre. Al decir volumen se considera el espacio que queda entre las cadenas poliméricas (12).

Este modelo está basado en la ley de Fick (12):

$$J_i = -D_i \frac{dc_i}{dx} \quad (6)$$

Donde:

- J_i = flujo [$\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$]
- D_i = coeficiente de difusión [m^2/s], el signo negativo muestra que la dirección de difusión es contraria al gradiente de concentración.
- $\frac{dc_i}{dx}$ = gradiente de concentración del componente i [kg/m^4]

La figura 8 muestra cómo actúa la membrana con los iones que son capaces de pasar a través y con los que no:

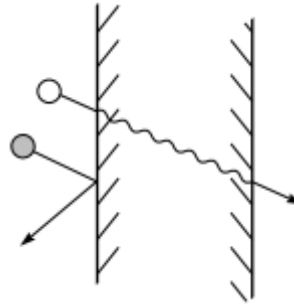


Fig. 8 Transporte explicado por el modelo disolución-difusión (12)

Dentro de la membrana, los distintos cationes y aniones pasan a distintas velocidades a través de la membrana debido a su diferencia de difusividades y, esta diferencia puede crear un campo eléctrico. Este fenómeno es conocido como electromigración, y se incluye dentro del apartado de difusión. La figura 9 muestra un resumen de los mecanismos de transporte que ocurren simultáneamente para cada ion.

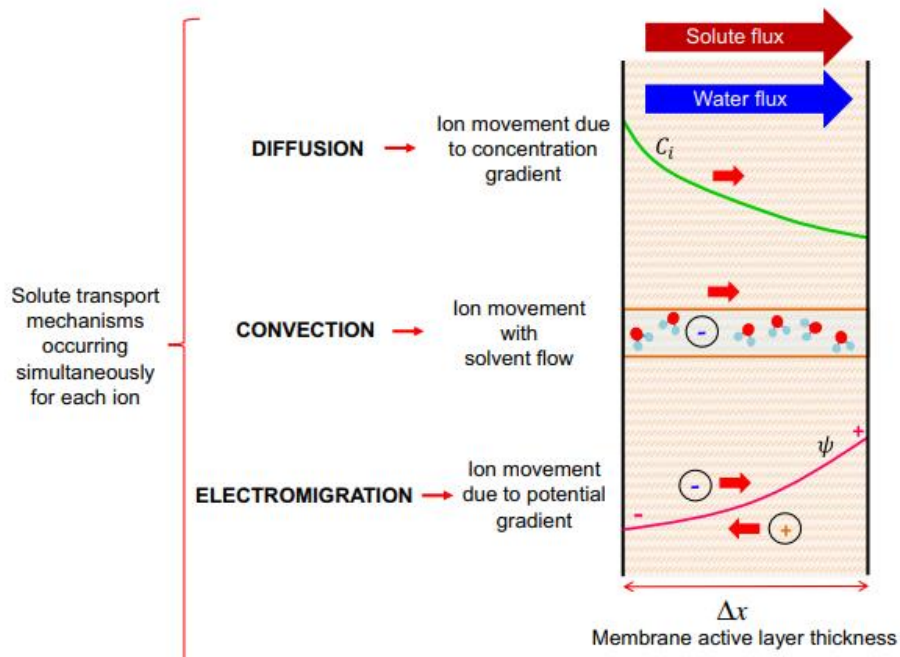


Fig. 9 Representación esquemática de los mecanismos de transporte del soluto (5)

4.4. Fenómenos de transporte

4.4.1. Polarización por concentración

Este fenómeno aparece cuando se acumulan solutos en la interfase membrana-disolución y crea un área llamada capa de polarización. En esta capa se forma un perfil de concentraciones que va desde

la propia disolución hasta la membrana. En esta capa la concentración de los solutos será más elevada a la de la disolución, lo que origina una corriente de difusión en sentido contrario al deseado. Este fenómeno dificulta el proceso de separación ya que supone una resistencia a la corriente de transporte. Sin embargo, con el uso de “*spacers*” dentro del módulo se puede regular este problema. Por otra parte, una mayor concentración en la interfase membrana-disolución puede originar que sea mayor el número de moléculas que permeen y hará que los rechazos disminuyan (14).

Esta explicación queda representada en la figura 10:

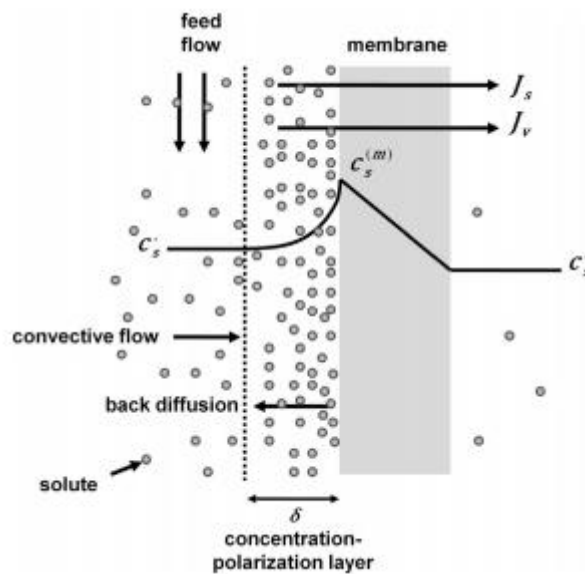


Fig. 10 Esquema representativo de la polarización por concentración (15)

4.4.2. Exclusión de Donnan

La exclusión de Donnan (figura 11) describe que los grupos cargados de la membrana tienden a rechazar iones de la misma carga, llamados co-iones, mientras que permite pasar libremente los iones de carga opuesta, llamados contra-iones. De esta manera, si la membrana está cargada positivamente, los aniones son los que pasarán con más facilidad, mientras que los cationes serán rechazados. Sin embargo, algunos iones con la misma carga que la membrana también permearán para cumplir el principio de electroneutralidad (12).

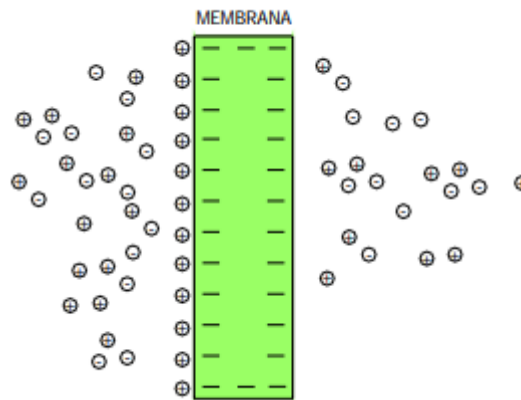


Fig. 11 Principio de exclusión de Donnan (16)

4.4.3. Exclusión dieléctrica

La exclusión dieléctrica (fig. 12) existe por la diferencia de constantes dieléctricas de dos medios. Se podría definir como la resistencia que experimenta el soluto a través de los poros de la membrana debido a que debe superar una barrera de energía. Dicha barrera de energía es proporcional a la carga del ion, por lo que cuanto más grande sea su carga, mayor será el rechazo que presente la membrana. A diferencia de la exclusión de Donnan, que discrimina según el signo de la carga, la exclusión dieléctrica discrimina iones según el valor absoluto de su carga, independientemente del signo (17).

Este método es complementario a la exclusión de Donnan porque puede ser que no todas las partes de la membrana tengan el mismo tipo de carga, aunque es lógico pensar que la membrana siempre tendrá una constante dieléctrica más baja que la disolución (5).

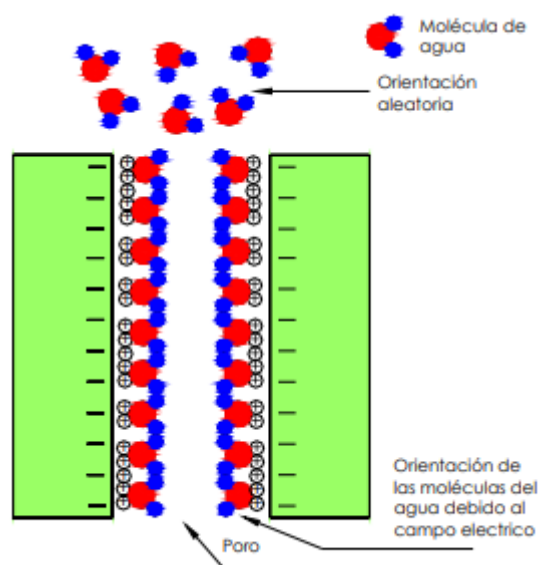


Fig. 12 Esquema explicativo de la exclusión dieléctrica (16)

La figura 13 muestra un esquema de los fenómenos de transporte que experimenta cada ion al pasar a través de la membrana:

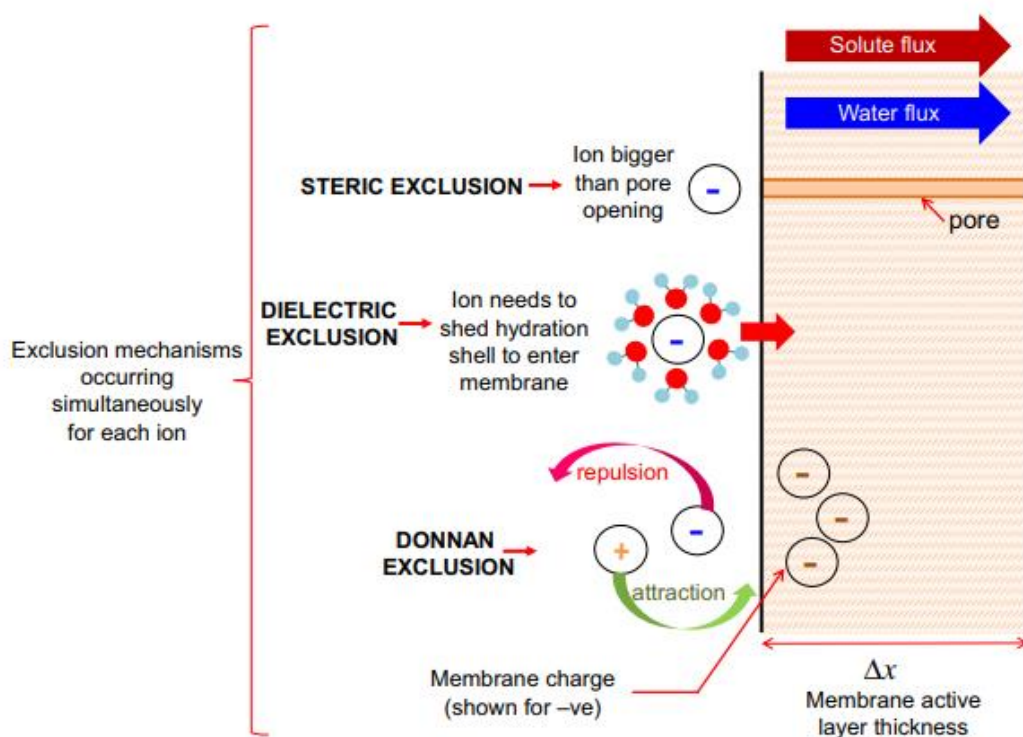


Fig. 13 Representación esquemática de los mecanismos de exclusión del soluto para el modelo de Donnan con exclusión dieléctrica (5).

4.4.4. Doble capa elèctrica

La doble capa elèctrica (DCE) consisteix en una capa que es forma quan interacciona el solut, la membrana i una dissolució electrolítica. El gruix de la capa es calcula a partir de la següent fórmula (18):

$$\lambda_D = \frac{K}{\sqrt{I_s}} = \frac{K}{\sqrt{\frac{\sum C_i z_i^2}{2}}} \quad (7)$$

Donde:

- λ_D = Longitud de Debye o gruix de la DCE (m)
- K = constant de Debye-Hückel de valor $2,15 \cdot 10^{-10} \text{ (mol}^{1/2}/\text{mol}^{3/2}\text{)}$
- I_s = força iònica (mol/m^3)
- C_i = concentració del ion i de la sal dominant (mol/m^3)
- z_i = càrrega del ion i de la sal dominant (mol/m^3)

De la fórmula anterior, es veu que la força iònica és inversament proporcional al gruix de la DCE. És per això que, si augmenta la força iònica, la DCE és més delgada. En el cas contrari, el gruix de la DCE augmenta i consegüentment el rebuig d'ions, degut a que es concentraran més contra-ions. Això queda representat en la figura 14:

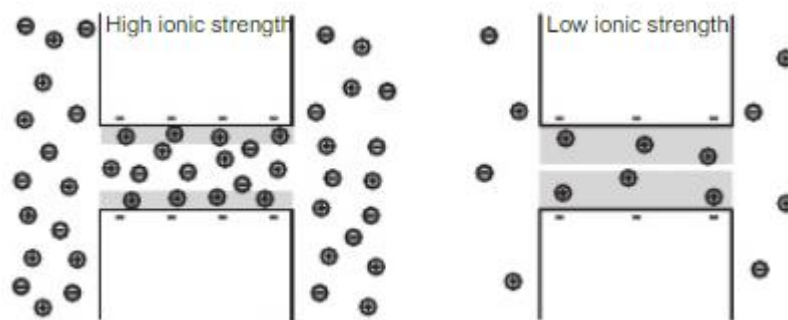


Fig. 14 Principio de la doble capa elèctrica (18)

Debido a que la acumulació de contra-ions no és simètrica, això pot afectar al tamany del volum lliure i pot produir una exclusió dels co-ions i un augment de la concentració de contra-ions. Aquest fet provoca una disminució del flux a través de la membrana. Es pot veure de manera esquemàtica en la figura 15:

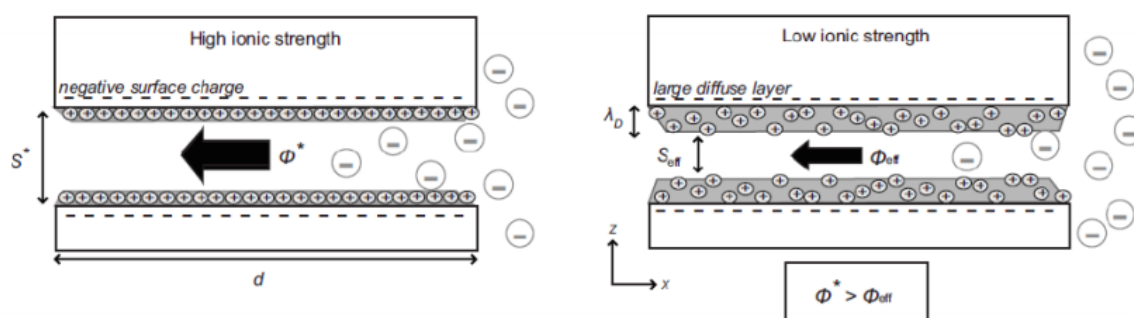


Fig. 15 Esquema del efecto de la exclusión en el transporte de iones (18)

4.5. Aspectos clave en el proceso de la nanofiltración

4.5.1. Punto isoeléctrico

Como se ha comentado previamente, las membranas tienen la capacidad de tener carga positiva o negativa en función del pH y la concentración de la disolución que pasa a través. La superficie se carga debido a la disociación de los grupos funcionales ionizables del polímero que forma la membrana (19).

Hay un pH específico de cada membrana en el cual la carga es cero, que se llama punto isoeléctrico (PI). A partir de este punto, a un pH más bajo la membrana tendrá carga positiva y, a un pH más alto, tendrá carga negativa (19).

El PI depende de los grupos funcionales presentes en la membrana y de si la disolución que se filtra contiene o no electrolitos, ya que disminuyen la repulsión electrostática aumentando el PI. En la tabla 1 se muestran diferentes ejemplos sobre cómo pueden afectar al PI (19).

Tabla 1 Datos de PI para diferentes membranas de NF (19)

Membrana	Rango de pH	Disolución	PI
NF 270	2,5-7	0,001 M NaCl	2,8
		0,001 M CaCl ₂	3,5
NF 90	2,5-7	0,001 M NaCl	4,3
		0,001 M CaCl ₂	4,3
NF PES 10	2,5-7	0,001 M NaCl	3,4
		0,001 M CaCl ₂	3,5
NF2	2,5-7	0,001 M NaCl	3,2
		0,001 M CaCl ₂	2,9

Como se puede ver en la tabla, en función de la membrana empleada y de la posible disolución, puede cambiar el PI. Es por ello que hay que hacer un estudio de las diferentes especies que hay en la disolución para poder escoger la membrana óptima (19).

En la figura 16 se muestra el potencial Z de diferentes membranas, así como el PI, que se encuentra cuando el potencial es 0.

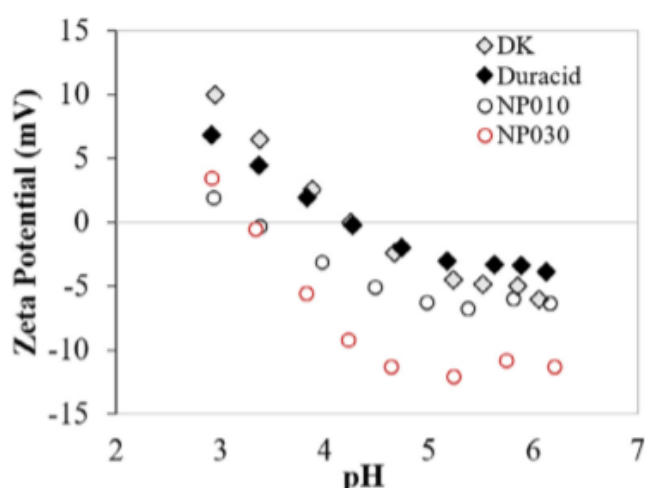


Fig. 16 Potencial Z de diferentes membranas (20)

4.5.2. Equilibrios en disolución acuosa

Las aguas de la industria del cobre, tal y como se comentó previamente, contienen una cantidad muy grande de ácido sulfúrico. Debido a la especiación, en función del pH en el que nos encontremos, puede predominar más el ion HSO_4^- o el ion SO_4^{2-} . Esa diferencia de carga, debido a la exclusión dieléctrica comentada previamente, afecta directamente al rechazo del sulfato.

Las reacciones de disociación del sulfúrico son:



La primera disociación del ácido sulfúrico es fuerte (8), mientras que la segunda es débil y tiene un $\text{pK}_a = 1,92$, por lo que en disolución el sulfúrico estará como HSO_4^- o SO_4^{2-} (21).

A continuación, se muestra el diagrama de especiación del ácido sulfúrico en el rango de pH que interesa (fig. 17):

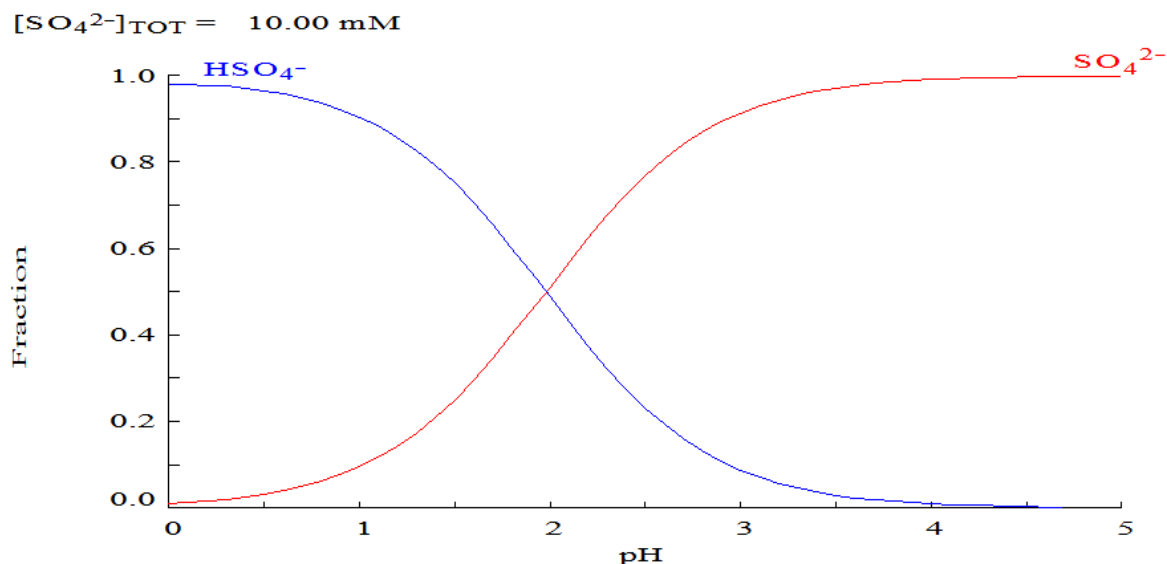


Fig. 17 Diagrama de especiación del H_2SO_4 entre los pH 0 y 5

Como muestra el diagrama de especiación, el pK_a de la segunda disociación del ácido sulfúrico se encuentra en el valor 1,92; lo que significa que, a pH más bajo, predomina el ion hidrogensulfato (HSO_4^-) y, a pH más alto, el ion sulfato (SO_4^{2-}) (21).

Como se ha comentado previamente, el rechazo de los elementos y compuestos (en este caso ácido sulfúrico) depende, entre muchos factores, de la membrana empleada. Sin embargo, se ha visto que hay una relación que se da en todas las membranas entre la concentración de ácido sulfúrico y el rechazo. Esto se puede ver en el ejemplo de la figura 18:

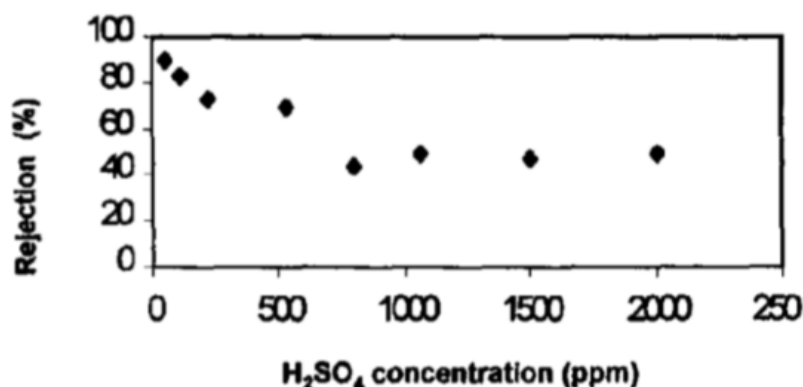


Fig. 18 Rechazo del ácido sulfúrico en función de la concentración para la membrana NF70 (21)

Este decrecimiento del rechazo a medida que sube la concentración puede deberse a (22):

1. Al aumentar la concentración de H_2SO_4 , aumenta la concentración del ion HSO_4^- . Este ion, al ser monovalente y debido a la exclusión dieléctrica, se verá más favorecido para pasar a través de la membrana que el ion SO_4^{2-} , que es divalente.
2. A medida que aumenta la concentración de ácido, disminuye el pH. Esto provoca que los grupos carboxílicos y amina se protonen (R-COOH y R-NH_3^+). Esto provoca que la membrana se cargue más positivamente y rechace más los cationes y menos los aniones, por exclusión de Donnan.

La recuperación de los iones sulfato puede ser esencial. Es por ello que es importante conocer el equilibrio entre las diferentes especies (22).

5. Aplicaciones de la nanofiltración en aguas ácidas

Entre las distintas aplicaciones de la NF se encuentra el tratamiento de aguas ácidas. Esta tecnología ha adquirido relevancia en los últimos años en este campo, ya que permiten obtener corrientes purificadas de ácidos. De esta forma se consiguen reducir los costes asociados a su posterior tratamiento en una etapa de neutralización con bases.

López et al. (23) han evaluado dos membranas de NF (NF270 y HydraCoRe 70pHT) para tratar disolución concentrada de metales (Fe, Zn y Cu) y sulfatos a pHs 2 y 2,8. Las conclusiones han sido que la membrana NF270 obtuvo rechazos >90% y factores de concentración alrededor de 2, mientras que la HydraCoRe 70pHT obtuvo rechazos entre 60-70% y factores de concentración de 1,5. Ambas corrientes de permeado obtenidas estaban formadas por ácido sulfúrico diluido.

López et al. (24) han conseguido concentrar tierras raras gracias a los rechazos de la membrana NF270 (>98%) para este tipo de metales. Trabajaron a pHs entre 1 y 2,5 para favorecer el transporte de especies aniónicas, ya que los grupos de la membrana ionizados estaban cargados positivamente. Gracias a esto, se consiguió una gran recuperación de ácido sulfúrico en el permeado.

Visser et al. (21) han tratado aguas ácidas con 3000 ppm de sulfatos (pH 2-4) de una mina de oro con diferentes membranas de NF y presiones entre 3 y 20 bar. Entre los diferentes tipos de membranas empleadas, la NF70 y la NF90 han permitido obtener altos rechazos de todo tipo de metales (>90%) y aniones (SO_4^{2-} y Cl^-).

Schütte et al. (25) han investigado la recuperación de fósforo proveniente de lodos a pH 1,5 mediante NF y han demostrado que las membranas DL NF series, NF270, NanoPro AS-3012 y Duracid obtienen retenciones para metales como Al, Pb y Fe superior al 94%; mientras que la recuperación de fósforo es lineal en función de la Trans-membrane pressure (TMP) con un rango que va del 0,3 al 83,7%, ya que la membrana está muy cargada positivamente.

Gomes et al. (26) han usado las membranas Desal 5 DK y NF45 para separar Cr(III) de disoluciones ácidas con pHs entre 2-2,5 y Cr(III) entre 100-500 ppm. Los resultados han demostrado que se puede separar el Cr(III) con rechazos entre 77-86% y recuperar el ácido en el permeado incluso con rechazos negativos. La concentración del Cr(III) depende de la concentración de la sal y del tipo de ácido (ya que la membrana se carga más al usar HCl que al usar HNO_3).

Tanninen et al. (27) han estudiado la separación de ácidos en disoluciones con un alto contenido de sulfato de cobre (0,47M) y han concluido que es posible a altas concentraciones de sal/ácido. Las membranas NF45, NF270 y Desal-5DK han conseguido retenciones de cobre entre el 96-98%. Las dos

primeras tenían más valores de retención de ácido negativos y las dos últimas perdieron gradualmente su selectividad cuando se filtró un 8% del ácido, es decir, perdieron capacidad para poder seleccionar los compuestos que se filtraban.

González et al. (28) han analizado la purificación de ácido fosfórico 2M con impurezas de Fe, Mg, Al, Zn... En cuanto a recuperación de permeado más alta, las mejores membranas han sido la MPF-34 o la SP-28 (>90%) pero con pureza poco superior al 20%. Sin embargo, la Desal-DL, pese a tener una recuperación un poco más baja (>83%), ha dado una pureza muy elevada (>92%).

Mullet et al. (19) analizaron la retención de especies iónicas (CaCl_2 , Na_2SO_4 , MgSO_4) de aguas de minas de pH ácido (entre 2-5) con las membranas Dow NF270 y TriSep TS 80. El rechazo de los cationes fue máximo (>90%) cuando el pH de la alimentación era inferior al PI de la membrana, ya que ésta estaba cargada positivamente y por lo tanto perjudicaba su paso. Esto se debe a la exclusión de Donnan.

La mayoría de membranas de NF son estables en el rango de 2-12 de pH. Sin embargo, pocas membranas son estables en condiciones de extrema acidez. Por ejemplo, Mullett et. al (19) concluyeron, después de realizar varios experimentos, que al trabajar continuamente con disoluciones ácidas del 20% de ácido sulfúrico ($\text{pH} < 0$), la fina capa activa de las membranas se degradaba por hidrólisis; hecho que afectaba considerablemente en los rechazos, disminuyéndolos en gran medida puesto que dejaba pasar con más facilidad a los iones. Cada vez se están desarrollando membranas más estables en condiciones de acidez, como es el caso de las membranas Duracid o la MPF-34.

La tabla 2 muestra un resumen donde se pueden comparar los resultados obtenidos por las diferentes membranas.

Tabla 2 Resumen de las propiedades de las membranas comentadas

Membrana	Composición disolución	Rechazos compuestos	Referencia
NF270	pH= 2 y 2,8 Elementos mayoritarios = Fe, Cu, Zn	>90%	(23)
NF270	pH = 1-2,5 Elementos mayoritarios = tierras raras	>98%	(24)
NF270	pH = 1,5 Elementos mayoritarios = Al, Pb, Fe	>94%	(25)
NF270	Elementos mayoritarios = CuSO ₄	96-98%	(27)
NF270	pH = 2-5 Elementos mayoritarios = CaCl ₂ , Na ₂ SO ₄ , MgSO ₄	>90%	(19)
HydraCore 70 PhT	pH= 2 y 2,8 Elementos mayoritarios = Fe, Cu, Zn	60-70%	(26)
NF70	pH= 2-4 Elementos mayoritarios = SO ₄ ²⁻ , metales, Cl ⁻	>90%	(21)

NF90	pH= 2-4 Elementos mayoritarios = SO_4^{2-} , metales, Cl^-	>88%	(21)
DL NF series NanoPro AS-3012 Duracid	pH= 1,5 Elementos mayoritarios = Al, Pb, Fe	>94%	(25)
MPF-34	pH= 1,5 Elementos mayoritarios = Fe, Mg, Al, Zn	R > 26,9% Pureza ácido > 90,8%	(28)
SP-28	pH= 1,5 Elementos mayoritarios = Fe, Mg, Al, Zn	R > 99% Pureza ácido > 49,2%	(28)
Desal-DL	pH= 1,5 Elementos mayoritarios = Fe, Mg, Al, Zn	R > 83,3% Pureza ácido > 92%	(28)
Desal 5 DK NF 45	pH= 2-2,5 Elementos mayoritarios = Cr(III), Cl^- , NO_3^-	R Cr(III) = 77-86% R $\text{Cl}^-/\text{NO}_3^-$ = 25-40%	(26)
Desal 5 DK NF 45	Elementos mayoritarios = CuSO_4	96-98%	(27)

6. Modelización de los resultados

Modelar el funcionamiento de membranas NF en mezclas de electrolitos requiere el conocimiento de las propiedades de transporte respecto a los iones.

La dependencia de los rechazos de diferentes compuestos en el flujo trans-membrana puede ser descrito por el modelo solución-difusión (*"solution-diffusion-film model"* en inglés (SDFM)), desarrollado por Yaroshchuk et. Al (15). Este modelo asume que el transporte de soluto ocurre por difusión y migración eléctrica a través de la membrana, de la misma forma que en la capa de concentración-polarización ocurre también por convección. Las ecuaciones básicas de transporte a partir de las cuales se desarrolla el modelo son las siguientes (15):

$$j_i = -D_i \left(\frac{dc_i}{dx} + Z_i c_i \frac{d\varphi}{dx} \right) \quad (10)$$

$$j_i = -D_i^{(\delta)} \left(\frac{dc_i}{dx} + Z_i c_i \frac{d\varphi}{dx} \right) + c_i \cdot J_v \quad (11)$$

El SDFM puede ser utilizado para ajustar datos experimentales para un compuesto dominante y varios iones traza. El compuesto dominante está formado por el catión y el anión con mayor concentración. La finalidad del modelo es encontrar la tendencia de los rechazos de los diferentes iones.

Los rechazos intrínsecos son los rechazos del compuesto en cualquier medio e independientemente de la membrana, mientras que los observables son los que se obtienen experimentalmente.

El protocolo del tratamiento de datos consiste en lo siguiente: Con el J_v calculado y el rechazo observable del compuesto dominante (R_s^{obs}), se calculan la permeabilidad del compuesto dominante de la membrana ($P_s(m \cdot s^{-1})$) y la permeabilidad de la capa de concentración por polarización del compuesto dominante ($P_s^{(\delta)}(m \cdot s^{-1})$) usando la ec. (12)

$$R_s^{obs} \equiv 1 - \frac{C_s''}{C_s'} = \frac{\frac{J_v}{P_s} \exp\left(-\frac{J_v}{P_s^{(\delta)}}\right)}{1 + \frac{J_v}{P_s} \cdot \exp\left(-\frac{J_v}{P_s^{(\delta)}}\right)} \quad (12)$$

donde C_s' es la concentración del compuesto dominante en la alimentación ($mol \cdot m^{-3}$); C_s'' es la concentración del compuesto dominante en el permeado ($mol \cdot m^{-3}$).

Con J_v y el P_s calculado, el rechazo intrínseco del compuesto dominante (R_s^{int}) se obtiene usando la ec. (13) y, por lo tanto, se puede determinar la concentración del compuesto dominante en la superficie de la membrana ($C_s^{(m)}$ ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$)).

$$R_s^{int} \equiv 1 - \frac{C_s''}{C_s^{(m)}} = \frac{\frac{J_v}{P_s}}{1 + \frac{J_v}{P_s}} \quad (13)$$

La concentración del ion traza en la superficie de la membrana ($C_t^{(m)}$ ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$)) y por consiguiente el rechazo intrínseco del ion traza (R_t^{int}) son calculados usando la corrección para la polarización por concentración (ec. (14)) a través del valor estimado del grosor de la capa de concentración por polarización (δ (m)), calculado a partir de las difusividades y las permeabilidades en la capa de polarización-concentración, y los datos de los coeficientes de difusión de los iones ($D_{\pm}^{(\delta)}$ ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$)).

$$\frac{C_t^{(m)}}{C_t'} = \exp(Pe_t) [1 + R_s^{obs}(\exp(Pe_s) - 1)]^{b(\delta)} \cdot \left\{ 1 - (1 - R_t^{obs}) \int_{\exp(-Pe_t)}^1 \frac{dy}{[1 + R_s^{obs}(y^{-\alpha} - 1)]^{b(\delta)}} \right\} \quad (14)$$

donde c_t' es la concentración del ion traza en la alimentación ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$); c_t'' es la concentración del ion traza en el permeado ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$); y es la variable de integración.

- $R_t^{obs} \equiv 1 - \frac{C_t''}{C_t'}$ es el rechazo observable del ion traza debido a la capa de concentración-polarización de la membrana.
- $R_t^{int} \equiv 1 - \frac{C_t''}{C_t^{(m)}}$ es el rechazo intrínseco del ion traza debido a la membrana.
- $\delta = \frac{D_s^{(\delta)}}{P_s^{(\delta)}}$ es el grosor de la capa de concentración por polarización (m).
- $D_s^{(\delta)}$ es el coeficiente de difusión del compuesto dominante en la capa de concentración-polarización ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$).
- $D_s^{(\delta)} = \frac{(Z_+ - Z_-) \cdot D_+^{(\delta)} \cdot D_-^{(\delta)}}{Z_+ \cdot D_+^{(\delta)} - Z_- \cdot D_-^{(\delta)}}$
- $D_{\pm}^{(\delta)}$ son los coeficientes de difusión del compuesto dominante en la capa de concentración-polarización ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$).
- Z_{\pm} son las cargas de los iones en el compuesto dominante.
- $Pe_s = \frac{J_v \cdot \delta}{D_s^{(\delta)}}$ es el número Péclet del compuesto dominante.

- $Pe_t = \frac{Jv \cdot \delta}{D_t^{(\delta)}}$ es el número Péclet del ion traza.
- $D_t^{(\delta)}$ es el coeficiente de difusión del ion traza en la capa de concentración-polarización.
- $B^\delta \equiv \frac{Z_t(D_+^{(\delta)} - D_-^{(\delta)})}{Z_+ \cdot D_+^{(\delta)} - Z_- \cdot D_-^{(\delta)}} Z_t$ es la carga del ion traza.
- $\alpha = \frac{D_t^{(\delta)}}{D_s^{(\delta)}}$

Dentro de la capa de concentración por polarización, hay gradientes de concentración del compuesto dominante. Debido a los diferentes valores de los coeficientes de difusión de los iones que conforman el compuesto dominante, estos gradientes fomentan la aparición de campos eléctricos. Estos campos actúan en los iones traza, lo que provoca un acoplamiento eléctrico de su polarización de concentración a la del compuesto dominante.

Por medio del SDFM, en el caso particular de un solo compuesto dominante y iones traza, el paso trans-membrana recíproco intrínseco del ion traza (f_t) puede ser representado como función del paso trans-membrana recíproco intrínseco del compuesto dominante (f_s), como se describe en la ec. (15):

$$f_t = (f_s)^b + K \left(\frac{f_s - (f_s)^b}{1 - b} \right) \quad (15)$$

Donde:

- $f_t \equiv \frac{C_t^{(m)}}{C_t^{(m)'}} \equiv \frac{1}{1 - R_t^{int}}$ es el paso trans-membrana recíproco intrínseco del ion traza.
- $f_s \equiv \frac{C_s^{(m)}}{C_s^{(m)'}} \equiv \frac{1}{1 - R_s^{int}}$ es el paso trans-membrana recíproco intrínseco del compuesto dominante.
- $b \equiv \frac{Z_t(P_+ - P_-)}{Z_+ P_+ - Z_- P_-}$
- $K \equiv \frac{P_s}{P_t}$

Los datos experimentales de la ec. (15) se ajustan usando los parámetros b y K .

Finalmente, las permeabilidades de los iones del compuesto dominante $P_\pm (m \cdot s^{-1})$ se estiman con la ec. (16):

$$P_\pm = \frac{P_s}{1 - \left(\frac{Z_\pm}{Z_t} \right) b} \quad (16)$$

y la permeabilidad de membrana de los iones traza $P_t (m \cdot s^{-1})$ son estimados usando ec. (17):

$$P_t = \frac{P_s}{K} \quad (17)$$

7. Metodología experimental

Para realizar este TFG se utiliza un proceso de NF con membrana plana mediante una planta piloto a escala laboratorio. Se ha escogido esta técnica para poder analizar las características de la membrana, recuperando una corriente de concentrado y otra de permeado ácido, gracias a la capacidad de rechazos de la membrana.

7.1. Diseño de la planta

El laboratorio dispone de una planta piloto de NF como la que se muestra en la figura 19:

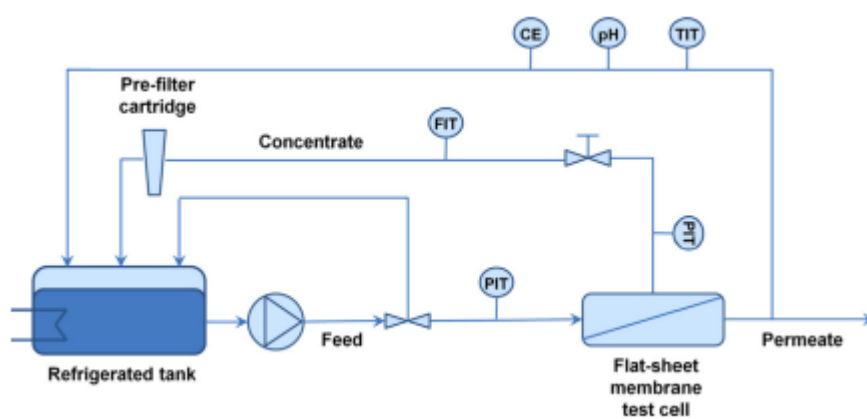


Fig. 19 Esquema de la planta utilizada para la NF (15)

Este circuito está formado por un tanque con refrigeración (figura 20), que tiene una capacidad de unos 30L, donde se introduce la disolución que se quiere tratar.



Fig. 20 Tanque con un sistema de refrigeración

La disolución es impulsada por la bomba Hydra Cell G-10 (fig. 21). Los tubos que unen la bomba con el módulo son de acero inoxidable, mientras que los que unen la bomba con el tanque son de PVC.



Fig. 21 Bomba Hydra Cell G-10

La cantidad de caudal bombeado y la presión dependerán de dos válvulas que tiene el circuito. Una válvula by-pass (fig. 22), que se encuentra en la corriente de la alimentación, y una válvula de aguja (fig. 23), que se encuentra en la corriente de rechazo.



Fig. 22 Válvula by-pass



Fig. 23 Válvula de aguja

Para monitorizar la presión, se puede mirar directamente unos manómetros (fig. 24) colocados en la entrada y en la salida del módulo y, para ver el caudal, un caudalímetro (fig. 25) colocado en la corriente de concentrado. Por otra parte, los valores de presión y caudal se recogen mediante el programa LabView.



Fig. 24 Manómetros a la entrada y salida del módulo



Fig. 25 Caudalímetro a la salida del módulo

La membrana se encuentra dentro de un módulo de membrana plana (fig. 26), el cual tiene una corriente de entrada (alimentación) y dos de salida (permeado y rechazo).

A su vez, una bomba de mano (fig. 27) presuriza el módulo para que no se escape el líquido. Esta presión ha de ser siempre superior a la presión de la alimentación y se fija en un valor de 40 bar.

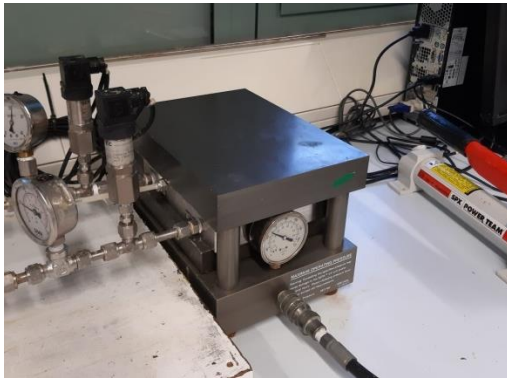


Fig. 26 Mòdul de membrana



Fig. 27 Bomba de mano

Para eliminar cualquier tipo de producto de erosión, se coloca un filtro (fig. 28) en la corriente de concentrado. De esta manera, se evita que sustancias grandes se vayan recirculando y puedan afectar a la membrana. Cuando no se utiliza, debe ser guardado en la nevera, ya que pueden surgir en él microorganismos con facilidad.



Fig. 28 Filtro de cartucho

7.2. Características de la membrana

Se utiliza la membrana Duracid, la cual es capaz de trabajar a pHs bajos (hasta 0) y puede llegar a soportar temperaturas de hasta 50°C. Se diferencia de las otras membranas por la gran resistencia al pH. La membrana Duracid, con un PI de 4,3 presenta una carga positiva a $\text{pH} < 4,3$ y a valores de pH superiores, carga negativa (20).

Las características de la membrana están representadas en la tabla 3.

Tabla 3 Características de la membrana Duracid (20)(25)

Material	Polisulfoamida
TMP máxima	82 bar
Permeabilidad del agua (TMP = 7 bar)	1,1-2,1 L/(m ² ·h·bar)
Tamaño poro	150-200 Da
Punto isoelectrico, PI	4,3
Rango pH largo	0-9
Rango pH corto	0-9

7.3. Planificación de experimentos

Se realizaron varios experimentos divididos en dos principales modos de operación: con recirculación y sin recirculación. El experimento con recirculación (o circuito cerrado) consistía en aumentar la TMP de 12 hasta 30 bar de 2 en 2, obteniendo así 10 muestras de permeado, a la vez que se recirculaban todas las corrientes de salida para que la disolución fuera siempre la misma. El experimento sin recirculación (o circuito abierto) consistía en eliminar la corriente de permeado (no recircularla) y tomar muestras del permeado y del tanque cada 500 mL de permeado extraído.

Se analizaron tres disoluciones principales con concentraciones distintas y dos mezclas a partir de las iniciales, formando así cinco disoluciones de concentraciones distintas.

La idea principal era realizar los dos tipos de experimentos a las tres disoluciones iniciales para ver cómo variaban los rechazos en ambos experimentos y el FC para el experimento sin recircular.

Para obtener más datos, se mezclaron al 50% la disolución menos concentrada (disolución mínima) con la disolución con concentraciones medias (disolución media) y la disolución más concentrada (disolución máxima) con la disolución media. Estas dos disoluciones nuevas fueron tratadas por el experimento con recirculación.

Cabe destacar que las disoluciones nuevas fueron mezcla de las otras disoluciones cuando ya habían sido tratadas por ambos experimentos. Lo que significa que las concentraciones no corresponden con un valor medio de las dos disoluciones iniciales.

En la tabla 4 se muestra la composición de las disoluciones a tratar y simula la composición de unas aguas residuales provenientes del proceso de extracción del refinado del cobre.

Tabla 4 Concentraciones experimentales (mg/L) de las disoluciones analizadas

	min	min-med	med	med-max	max
pH	1,53	1,28	0,83	0,79	0,65
SO₄	9029	10932	12029	15245	18728
Fe(II)	6390	5811	4161	7315	9516
Fe(III)	4566	3639	3923	3746	5318
Zn	772	959	1090	1260	1434
Na	649	1024	1331	1167	962
As	507,99	667,96	773,37	900,13	672,57
Ca	498,99	551,59	587,62	631,40	599,35
Cu	230,67	472,53	647,02	859,83	1053,55
Ni	98,49	122,63	149,96	166,44	196,00
Mn	59,04	81,74	101,87	128,00	158,77
Cl	1,00	296,98	638,65	966,04	1265,38
Pb	0,64	2,80	3,30	4,59	4,68

Como se puede ver en la tabla 4, son 5 disoluciones con pHs muy ácidos y con una gran cantidad de metales en disolución. Destaca sobretodo la gran cantidad de hierro y, en menor medida, metales como Na, Zn, Ca, etc. Las disoluciones se prepararon añadiendo los metales en forma de sulfato, por lo que habrá más cantidad de SO_4^{2-} que la que figura en la tabla.

Se puede apreciar que la mayoría de elementos tienen una concentración ascendente, a medida que pasamos de la aparentemente más diluida a la más concentrada. La explicación de aquellos datos que no siguen una tendencia se puede explicar con los siguientes puntos:

- Las disoluciones “min-med” y “med-max” son una combinación de dos de las otras disoluciones después de ser tratadas y ya se les había retirado permeado para hacer pruebas. Es por ello que los datos que figuran aquí no son los mismos que los que contenían las disoluciones justo antes de ser mezcladas.
- La disolución contenía partes sólidas que eran muy difíciles de disolver. Es por ello que ha habido pérdidas al hacer la primera disolución y también ha habido pérdidas al juntar dos disoluciones para formar la mezcla.

Se hicieron experimentos con Co y experimentos con Ni, debido a que faltaban reactivos. Para explicar los resultados, se considerará que se trabajó con Ni, ya que tienen propiedades y pesos muy parecidos. Además, para algunos experimentos también faltaba el reactivo $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, que nos aportaba Fe^{3+} a la disolución. Para solventarlo, se puso Fe^{2+} y se oxidó con peróxido de hidrógeno.

Para intentar explicar los resultados, se usaron las concentraciones obtenidas por ICP, y no las teóricas.

7.4. Protocolo de funcionamiento

En este punto se describen todos los pasos que se han de realizar para realizar los distintos experimentos de los que se habla en el proyecto. Se dividirá en distintos apartados que son la preparación de la membrana, el módulo y la planta, la parte experimental y, finalmente, la limpieza.

7.4.1. Preparación de las membranas

Se corta un trozo de membrana (140 cm²) y se deja reposar en agua Milli-Q durante 24h para eliminar los productos de conservación.

7.4.2. Preparación del módulo y la planta

Para colocar la membrana dentro del módulo se separan las dos piezas de acero macizo que encapsulan la membrana y se colocan las juntas tóricas, que sirven para sellar el módulo y evitar el escape de flujo de la disolución (fig. 29). A continuación, se introduce el “*spacer*” con una luz de malla más grande en el módulo inferior (del lado de la alimentación) y el “*spacer*” con una luz de malla más pequeño en el módulo superior (del lado del permeado), vigilando que se ajusten bien al espacio que tienen destinado (fig. 29 y 30). Estos “*spacers*” sirven para distribuir el flujo, provocar el régimen turbulento, favorecer el transporte de materia y soportar la membrana. Seguidamente se introduce la membrana en el módulo inferior con la capa activa mirando hacia el lado de la alimentación. El último paso es cerrar el módulo juntando el módulo superior e inferior (fig. 31).

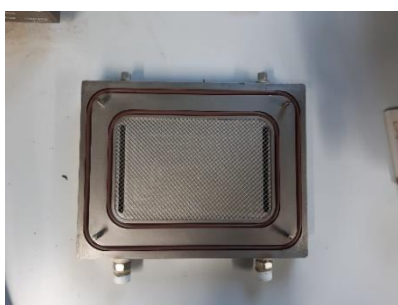


Fig. 29 Módulo inferior con juntas tóricas y separador de mayor diámetro



Fig. 30 Módulo superior con el separador de menor diámetro



Fig. 31 Módulo cerrado

Una vez está el módulo preparado, se tiene que conectar a la planta de acuerdo con el esquema de la figura 32:

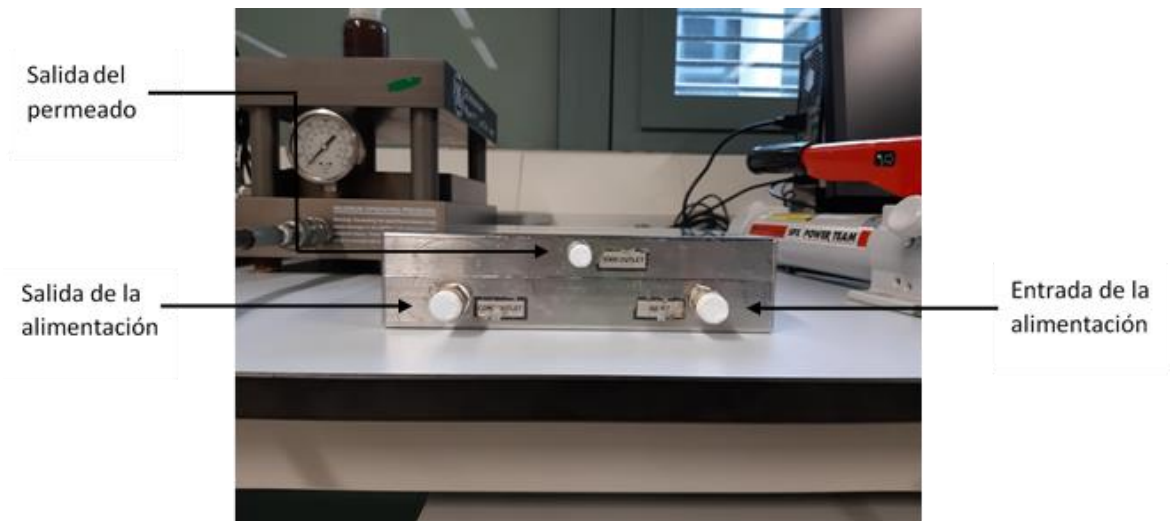


Fig. 32 Conexiones del módulo de membrana con la planta

7.4.3. Presurización de la membrana

Primero se han de introducir dos conceptos que servirán para fijar el caudal y la presión.

1. Presión transmembrana (TMP – “*Trans membrane pressure*”) que se define por la siguiente expresión:

$$TMP = \frac{(P_{alimentación} + P_{concentrado})}{2} - P_{permeado} \quad (18)$$

Donde:

- $P_{alimentación}$ = Presión de entrada del módulo de la alimentación [bar]
- $P_{concentrado}$ = Presión a la salida del módulo del concentrado [bar]
- $P_{permeado}$ = Presión a la salida del módulo del permeado [bar]

La $P_{permeado}$ se puede considerar de un valor de 0 bar ya que los manómetros trabajan con presiones relativas y esta corriente sale a presión atmosférica. Por lo tanto, se puede obtener la TMP haciendo la media de las presiones que marcan los manómetros de entrada y salida del módulo.

2. Velocidad de “*cross flow*” que se define por la siguiente expresión:

$$vcf = \frac{Q}{w \cdot t} \quad (19)$$

Donde:

- Q = caudal volumétrico [$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$]
- w = ancho de la plataforma de flujo [m]
- t = altura del conjunto formado por los “*spacers*” y la membrana [m]

Según las especificaciones técnicas del módulo, las dimensiones del canal son $w = 3,75$ pulgadas y $t = 0,034$ pulgadas. Con estos datos, se encuentra la correlación entre el caudal y la vcf que se muestra en la figura 33:

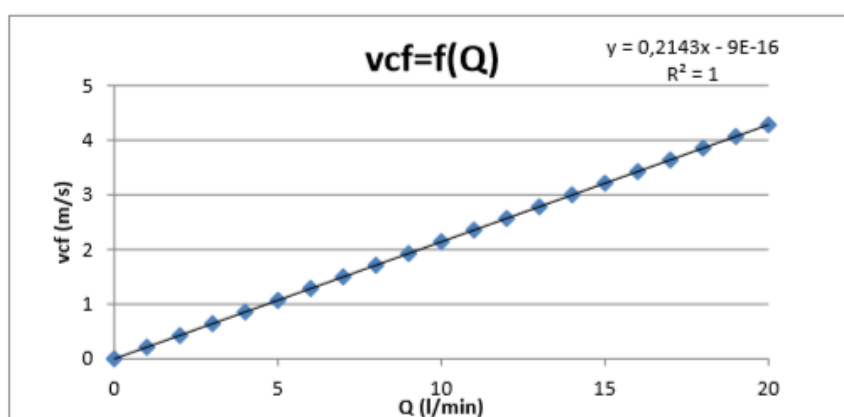


Fig. 33 Relación entre Q y vcf

Para realizar la presurización de la membrana de forma correcta, se necesita circular agua desionizada por la planta con valores de TMP y vcf superiores a los que se usarán en el experimento. Estos datos son 32 bar y 1 m/s.

Cuando se inicia la presurización, se toman muestras cada 15 minutos, excepto la primera muestra que se coge al cabo de media hora. Para todas las muestras recogidas, se analiza el pH, la conductividad y se determina la permeabilidad de la membrana. La permeabilidad de la membrana se determina por la masa total de agua recogida en un cierto periodo de tiempo, que es siempre el mismo para todas las muestras. Este proceso tiene una duración de 2 horas.

7.4.4. Preparación del experimento

Las disoluciones (25 L) se han preparado con unas concentraciones determinadas (ver Tabla 4) y todos los elementos, a excepción del HCl y el H_2SO_4 se han añadido en forma de sal de sulfato, tal y como figura en la tabla 5.

Tabla 5 Compuestos utilizados para obtener el agua sintética

Compuesto requerido	Compuesto añadido
Ácido sulfúrico	H_2SO_4
Hierro II	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Hierro III	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
Sodio	Na_2SO_4
Zinc	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Calcio	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Arsénico	Na_2HAsO_4
Cobre	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Níquel	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Manganeso	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Cloro	HCl
Plomo	PbSO_4

7.4.5. Presurización de la membrana con disolución

El paso previo a realizar el experimento, es la presurización de la membrana con la disolución a tratar. Esta operación se lleva a cabo en las mismas condiciones que la presurización con agua desionizada y sirve para preparar la membrana y que la disolución ya esté dentro del sistema. Los valores de TMP y caudal de alimentación son 32 bar y 5 L/min, respectivamente.

7.4.6. Experimento

En este proyecto se pretende cuantificar en qué porcentaje es capaz la membrana Duracid de rechazar los compuestos que se encuentran en disolución variando la presión y cuánto se pueden concentrar estos compuestos trabajando a una TMP fija.

Para los experimentos recirculando, había que llenar 25L de la disolución en el tanque y, una vez realizada la presurización, se aumentaba de dos en dos la TMP de 12 a 30 bar a un vcf 0,7 m/s. Para cada valor de presión se cogía una muestra de permeado y se tomaban una muestra inicial y una final de la disolución del tanque. Al tener un volumen constante de 25L con refrigeración, la temperatura no suponía un problema ya que no llegaba a temperaturas críticas.

Para los experimentos sin recirculación, se partía de un volumen de 7,5L en el tanque y se cogían muestras cada 500 mL de permeado extraído hasta que no se pudieran coger más muestras por restricciones de temperatura para evitar dañar la membrana (40 °C) o de volumen en el tanque. Para ambos casos, la vcf era de 0,7 m/s, lo que equivale a 3,46 L/min y se trabajaba a una TMP de 26 bar, puesto que se vio en los experimentos recirculando que era la que daba mejores resultados en términos de rechazo.

Con los datos de concentración medidos experimentalmente, se calcula el factor de concentración (ec. 20) y el factor de rechazo (ec. 4) para cada muestra:

$$FC = \frac{C_r}{C_f} \quad (20)$$

Donde:

- C_f = Concentración de la alimentación [ppm]
- C_r = Concentración del rechazo [ppm]

7.4.7. Limpieza de la membrana

Una vez acabado el experimento, se tiene que llevar a cabo una limpieza corta y una limpieza larga con agua desionizada para eliminar la disolución que haya podido quedar dentro del circuito e intentar eliminar impurezas de la membrana.

La limpieza corta tiene una duración de media hora, con una TMP de 10 bar y un caudal de 5 L/min. A continuación, se vacía el tanque, se vuelve a llenar de agua desionizada y se realiza una nueva limpieza de una hora y media, con una TMP de 32 bar y un caudal de 5 L/min.

Durante la limpieza larga, se cogen muestras cada 15 min y se ha de comprobar que la membrana tenga la misma permeabilidad que la que tenía en la etapa de presurización con agua. Si la permeabilidad es más baja, es debido a que tiene varias impurezas incrustadas.

7.4.8. Cálculos experimentales

En este apartado, se comentan los cálculos necesarios para caracterizar los experimentos.

- Flujo volumétrico transmembrana (J_v): es el volumen de permeado generado por unidad de tiempo y superficie [m/s]. Se define mediante la siguiente ecuación:

$$Jv = \frac{Q_p}{A_{ef}} = \frac{V_p}{t_p \cdot A_{ef}} = \frac{\frac{m_p}{\rho}}{t_p \cdot A_{ef}} \quad (21)$$

Donde:

- Q_p = Caudal de permeado [m^3/s]
- A_{ef} = Área efectiva de la membrana [m^2]
- V_p = Volumen de permeado recogido [m^3]
- m_p = Masa de permeado obtenida [kg]
- ρ = Densidad del permeado [kg/m^3]. Se supone una densidad de $1000 \text{ kg}/\text{m}^3$
- t_p = Tiempo que se tarda en recoger el permeado [s]

Debido a que la temperatura iba aumentando a medida que se cogían muestras, se hizo una corrección del Jv para considerar todos los Jv a 20°C . Para ello, mirando en una base de datos, se hizo el ajuste mirando el Jv a la temperatura obtenido, se multiplicó por la viscosidad dinámica a esta temperatura y se dividió por la viscosidad dinámica a 20°C (29).

- Permeabilidad de la membrana (K_w): es la facilidad que tiene la disolución para fluir a través de la membrana [$\text{m}/\text{s}\cdot\text{bar}$]. Se define con la siguiente ecuación:

$$K_w = \frac{Jv}{TMP - \Delta\pi} \quad (22)$$

Donde $\Delta\pi$ es la presión osmótica que se calcula de la siguiente forma:

$$\Delta\pi = \sum R \cdot T \cdot C_i \quad (23)$$

Donde:

- R = Constante de los gases. Equivale a $0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}/(\text{K}\cdot\text{mol})$
- T = Temperatura de la muestra [K]
- C_i = Concentración del compuesto i [mol/L]

$\Delta\pi$ se considera 0 al trabajar con agua desionizada.

7.5. Técnicas analíticas

A continuación, se explican las técnicas analíticas empleadas durante el proyecto. Éstas fueron usadas para analizar propiedades de las disoluciones, analizar de qué estaba formada la membrana o analizar el precipitado formado.

ICP-MS

El propósito general del ICP-MS (*“Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer”*) es llevar a cabo el análisis elemental de muestras líquidas con una matriz orgánica y/o acuosa. Se usa un plasma de Ar^+ para ionizar átomos y que, usando un campo magnético producido por una bobina, los iones interaccionen haciendo movimientos circulares. Se usa la ratio masa/carga para discriminar los analitos deseados. Es una técnica muy precisa para analizar todo tipo de muestras para determinar elementos a niveles traza (entre ng/L y mg/L) (30). El equipo es **7800 IPC-MS** que proviene de Agilent technologies (fig. 34).

ICP-OES

El propósito general del ICP-OES (*“Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer”*) es el mismo que el del ICP-MS, pero en vez de usar la ratio masa/carga, utiliza la radiación emitida por los iones en el plasma para discriminar los analitos deseados. Es altamente recomendable para muestras con grandes concentraciones de metales y sales entre 10 $\mu\text{g/L}$ y 600 mg/L (30). El equipo es **5100 IPC-OES** que proviene de Agilent technologies (fig. 35).

Como requerimiento previo, hace falta acidificar las muestras añadiendo HNO_3 . Para poder analizar las muestras por ICP, se requería hacer 2 diluciones de factor 10 para que las muestras estuvieran poco concentradas.

Espectrometría infrarroja (IR)

Es un tipo de espectrometría de absorción que utiliza la región infrarroja del espectro electromagnético. Si la molécula recibe luz con la misma energía que la frecuencia de vibración de sus enlaces químicos, entonces la luz será absorbida si se dan ciertas condiciones. Puede ser utilizada para identificar un compuesto o investigar la composición de una muestra (32). El equipo utilizado es **JASCO FT/IR-4100** (fig. 36).

XPS

El XPS (*“X-ray photoelectron spectroscopy”*) es un método de espectrometría fotoelectrónica que implica la medición de los espectros por fotones de rayos X. Los espectros XPS son obtenidos cuando

una muestra es irradiada por rayos X al tiempo que se mide la energía cinética y el número de electrones que escapan de la superficie del material analizado. Para una medición de XPS se requieren condiciones de ultra-alto vacío. El cálculo se realiza calculando el área debajo de cada pico en un gráfico intensidad vs energía de enlace. Antes de analizar la muestra se dejó en una estufa a 40°C durante una noche (30). El equipo empleado es **SPM 150 Aarhus** (fig. 37).

pH-metro

El pH-metro (31) es un sensor utilizado para medir el pH de una disolución. La determinación del pH consiste en medir el potencial que se desarrolla a través de una fina membrana de vidrio que separan dos soluciones con diferente concentración de protones. Se debe guardar en disolución saturada de KCl. El equipo utilizado es **Crison GLP-21** (fig. 38).

Valoración redox

Debido a que ICP da la cantidad de Fe total sin distinguir entre Fe^{2+} y Fe^{3+} , se usó la valoración redox con $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ como valorante para determinar la cantidad de cada ion. En una valoración redox se prefiere medir el potencial eléctrico (en voltios) como una medida de cómo transcurre la transferencia de electrones entre el reductor y el oxidante. Para ello se emplean electrodos específicos conectados a un potenciómetro. Cerca del punto de equivalencia o punto final de la valoración se observa un cambio muy brusco de dicho potencial. El equipo utilizado es un valorador **Mettler Toledo T70** (fig. 39).

SEM

El microscopio electrónico de barrido ("*Scanning Electron Microscopy*", SEM) (30) es un tipo de microscopio que usa electrones en lugar de luz para crear una imagen de la muestra. Su poder de resolución es mucho mayor que el de un microscopio óptico y nos permite ver imágenes más nítidas. Antes de analizar la muestra se dejó en una estufa a 40°C durante una noche. El equipo usado es **Phenom XL Desktop SEM** adquirido de PhenomWorld (fig. 40).

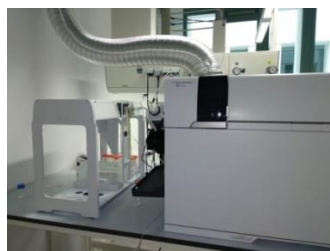


Fig. 34 ICP-MS (30)



Fig. 35 ICP-OES (30)



Fig. 36 Espectrometría infrarroja

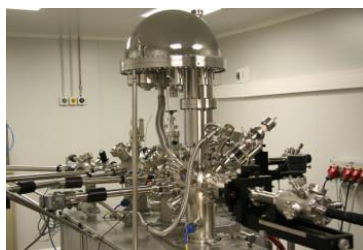


Fig. 37 XPS (30)



Fig. 38 pH-metro



Fig. 39 Valorador automático



Fig. 40 SEM

8. Resultados

8.1. Estudio del efecto de la presión en el rechazo de iones

8.1.1. Disolución con valores mínimos

A continuación, se muestran los rechazos de los iones a medida que aumenta el flujo de permeado para la disolución con valores mínimos (fig. 41). Los puntos hacen referencia a los rechazos experimentales calculados a partir de las concentraciones obtenidas por ICP mientras que, las líneas, hacen referencia a la tendencia que experimentan los rechazos según el modelo. Los valores de cloruros no se muestran en la gráfica, ya que sus concentraciones quedaban por debajo del límite de detección de los equipos analíticos empleados. El compuesto dominante es FeSO_4 .

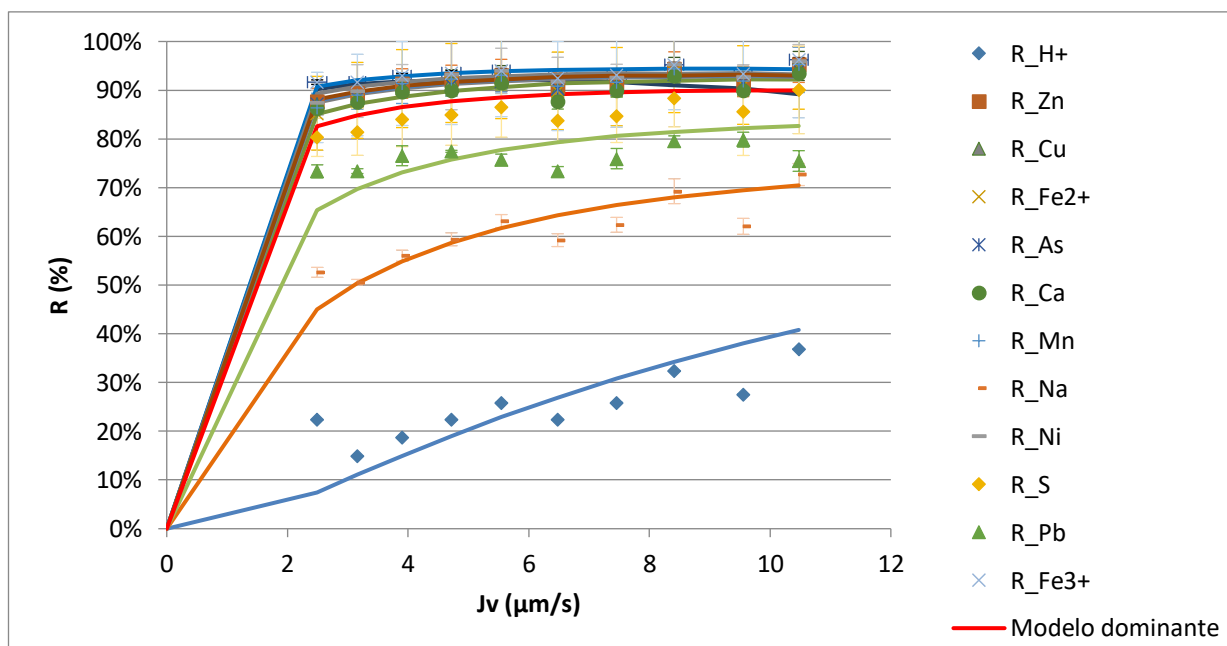


Fig. 41 Rechazos de los iones de la disolución con valores mínimos en función del J_v . Los puntos corresponden a los rechazos experimentales y las líneas al modelo. El compuesto dominante es FeSO_4

Se puede comprobar que todos los metales polivalentes (Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+}) tuvieron un rechazo superior al 85%. Este rechazo tan alto se debió a diferentes motivos:

- La membrana estaba cargada positivamente ya que estaba por debajo del PI (4,3). Es por ello que, tal y como explica la exclusión de Donnan, los iones con carga positiva son rechazados con mayor facilidad.

- Estos metales son polivalentes y, tal y como dice la exclusión dieléctrica, cuanto más valor de carga neto, mayor dificultad para atravesar la membrana.
- Son metales de tamaño bastante grande, por lo que, por difusión, tampoco tienen gran facilidad para pasar la membrana.

Los rechazos podrían ser superiores con un gradiente de concentración más pequeño ya que pasan menos iones.

Con una TMP alta (26-30 bar) y vcf 0,7 m/s, los metales obtuvieron rechazos mayores al 95%. Schütte et al. (25), probando la membrana Duracid, obtuvieron rechazos superiores a 94% de metales pesados y metales (Fe, P, Ca, K, Mg, As, U, Cd, etc) con una TMP entre 5 y 15 bar a pH 1,5.

Aparte de estos metales polivalentes, con un rechazo también superior al 85%, se obtuvo el As. Como se puede ver en el diagrama de especiación (figura 42), al pH en el que se trabajó (1,6) el compuesto mayoritario es H_3AsO_4 (80 %). Su gran rechazo, pese a no tener carga, se debe al gran tamaño de la molécula, pues tiene un peso molecular de 142 g/mol. En el anexo A se incluyen los diagramas de especiación de los demás elementos de la disolución.

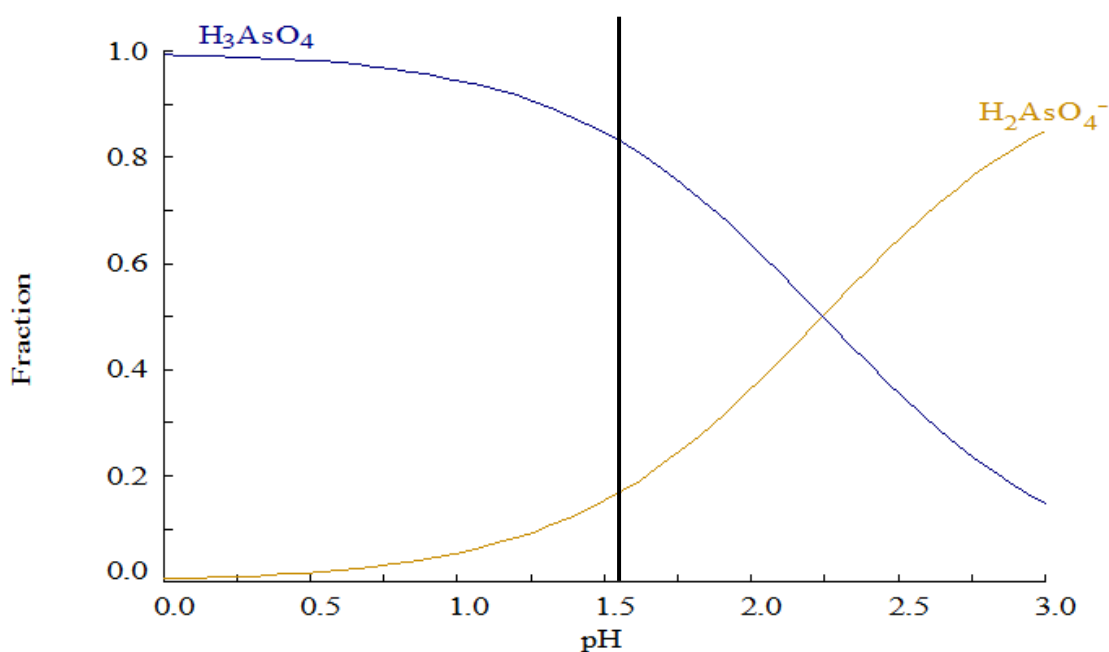


Fig. 42 Diagrama de especiación del arsénico. Diagrama construido con Hydra-Medusa

Un poco por debajo, entre el 80-90% se encontró el ion sulfato. Según el diagrama de especiación que se encuentra en el anexo A, se encuentra un equilibrio entre HSO_4^- y SO_4^{2-} . Pese a ser ambos iones negativos y estén favorecidos por la exclusión Donnan, uno de ellos es divalente (SO_4^{2-}), por lo que su transporte se ve menos favorecido debido a la exclusión dieléctrica. Además, hay que tener en cuenta que el sulfato es, con diferencia, el elemento mayoritario de la disolución, por lo que el

gradiente de concentración es muy grande y los rechazos disminuyen respecto a los metales comentados previamente.

Los rechazos de Pb variaron entre el 70-80%, con valores inferiores al resto de metales, debido a que en los pHs a los que se trabajó, tiene predominancia la forma $\text{PbSO}_{4(aq)}$ por lo que actúa como carga neutra, por lo que su transporte no se ve impedido por la carga de la membrana. Sin embargo, debido al gran tamaño del compuesto, los rechazos obtenidos son bastante elevados. También, debido a la poca cantidad de plomo que había en disolución, el gradiente de concentración era muy pequeño y no favorecía el paso del plomo a través de la membrana. Para los iones traza son más importantes los efectos que causen la exclusión de Donnan y la exclusión dieléctrica que el gradiente de concentración o el tamaño de la molécula.

Entre el 50 y el 70% de rechazo se encontró el Na. El sodio se encuentra prácticamente todo como Na^+ a estos pHs, por lo que al ser un ion monovalente tiene más facilidad para pasar la membrana que uno polivalente debido a la exclusión dieléctrica. En comparación con Zimmermann et al. (33), los rechazos fueron bastante inferiores, pues consiguieron rechazos de Na > 92% trabajando a pH 6. Los rechazos conseguidos son superiores porque trabajan a otro pH y predominan otras especies menos favorables a pasar a través de la membrana.

Con rechazos <40% se encontró el protón H^+ . Esto es debido al tamaño del ion y a que se trata de un ion monovalente, por lo que tiene más facilidad para pasar que los compuestos anteriores. Según la exclusión de Donnan, el H^+ debería de ser rechazado debido a la carga positiva de la membrana. Sin embargo, con el fin de cumplir el principio de electroneutralidad es transportado a través de la membrana.

8.1.2. Disolución mínima-media

La figura 43 muestra los rechazos de la mezcla entre la disolución mínima y media donde el compuesto dominante es FeSO_4 :

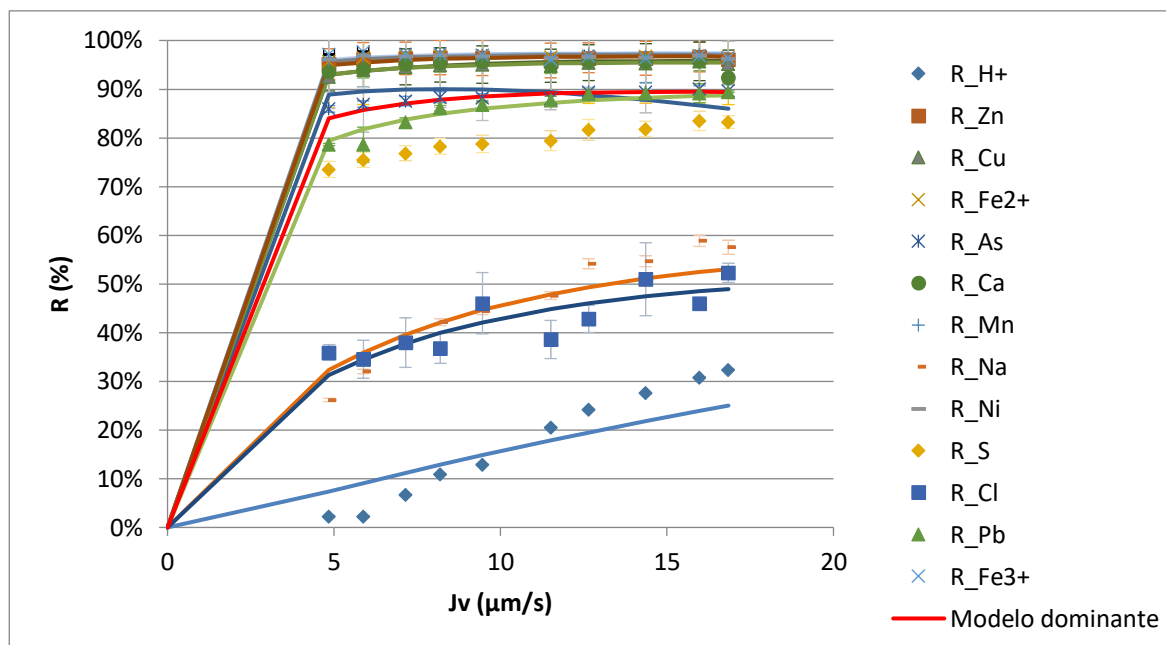


Fig. 43 Rechazos de los iones de la disolución mínima-media en función del J_v . Los puntos corresponden a los rechazos experimentales y las líneas al modelo. El compuesto dominante es FeSO_4

En cuanto a los metales polivalentes, se obtuvieron rechazos del 95% debido a la exclusión de Donnan y a la exclusión dieléctrica.

En cuanto al Pb y al As, se obtuvieron rechazos que se elevan hasta el 90% y que están entre los datos de la disolución mínima y la media.

El sulfato se encuentra en unos rechazos alrededor del 80%; unos valores que se encuentran entre los de la disolución mínima y la media.

El Na obtuvo rechazos con un rango muy amplio, pero sin superar el 60%, por los mecanismos comentados en los casos anteriores.

Los rechazos de los protones obtenidos son un poco inferiores (0-30%) que los de las otras disoluciones, con el fin de mantener la electroneutralidad. Aun así, siguen una línea ascendente hasta llegar a los valores esperados (30%).

Finalmente, el cloro obtuvo rechazos muy superiores a las disoluciones sin mezclar. La explicación más coherente sería pensar que cumplía el principio de electroneutralidad ya que se espera que pase con mayor facilidad.

8.1.3. Disolución con valores medios

La figura 44 muestra los rechazos de la corriente de permeado a medida que aumenta el caudal de permeado para la disolución con valores medios y con H_2SO_4 como compuesto dominante:

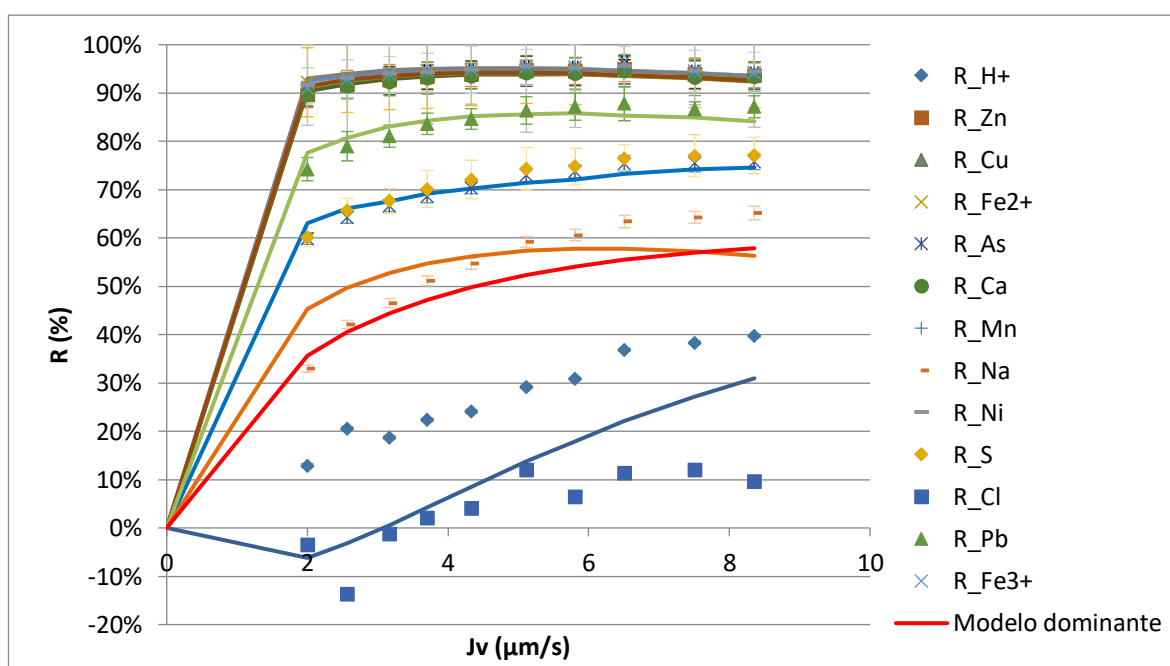


Fig. 44 Rechazos de los iones de la disolución con valores medios en función del J_v . Los puntos corresponden a los rechazos experimentales y las líneas al modelo. El compuesto dominante es H_2SO_4 .

Se puede comprobar que la mayoría de metales (Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+}) tuvieron un rechazo superior al 90% debido a la exclusión de Donnan y a la exclusión dieléctrica, tal y como se ha comentado en el caso anterior.

Igual que en el caso anterior, el rechazo de Pb no llega al 90% debido a su presencia como molécula neutra (PbSO_4).

Seguidamente, el rechazo del sulfato variaba entre 60-80%. Debido al equilibrio $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$, los iones tienen carga 1 y 2 y la exclusión dieléctrica no le afecta tanto como a los metales. Su carga negativa hace que la exclusión Donnan favorezca su paso y por eso se encuentran unos rechazos inferiores a los metales. Los rechazos respecto a la disolución mínima han disminuido porque la disolución es más

ácida y predomina más el compuesto HSO_4^- , que tiene mayor facilidad para pasar por exclusión dieléctrica.

Los rechazos de As han sido parecidos a los del sulfato y han descendido entre un 10 y un 30% respecto la disolución con valores mínimos. Esto se debe a que el pH es bastante más ácido (0,9-1) que en la anterior disolución (1,6) y, por lo tanto, será mayor la cantidad de H_3AsO_4 que se encuentra en disolución. El H_3AsO_4 pasa con más facilidad que el H_2AsO_4^- por tener carga neutra.

A continuación, se vieron los rechazos de Na, que tiene una progresión bastante grande entre 35 y 65% a medida que aumenta la presión y, en consecuencia, el caudal del permeado. La exclusión Donnan aumenta su rechazo dado que es un catión, pero la exclusión dieléctrica lo favorece más por ser un monovalente en lugar de un polivalente.

En un rango del 20-40% se encontró el protón H^+ . Al igual que en caso anterior, es transportado a través de la membrana con el fin de mantener la electroneutralidad en el permeado, ya que los metales son altamente rechazados.

Finalmente, el Cl^- presenta rechazos negativos y van aumentando a medida que la presión aumenta. Su transporte se ve favorecido al ser un anión monovalente.

8.1.4. Disolución media-máxima

La fig. 45 muestra los rechazos de la mezcla entre la disolución media y la máxima con H_2SO_4 como compuesto dominante:

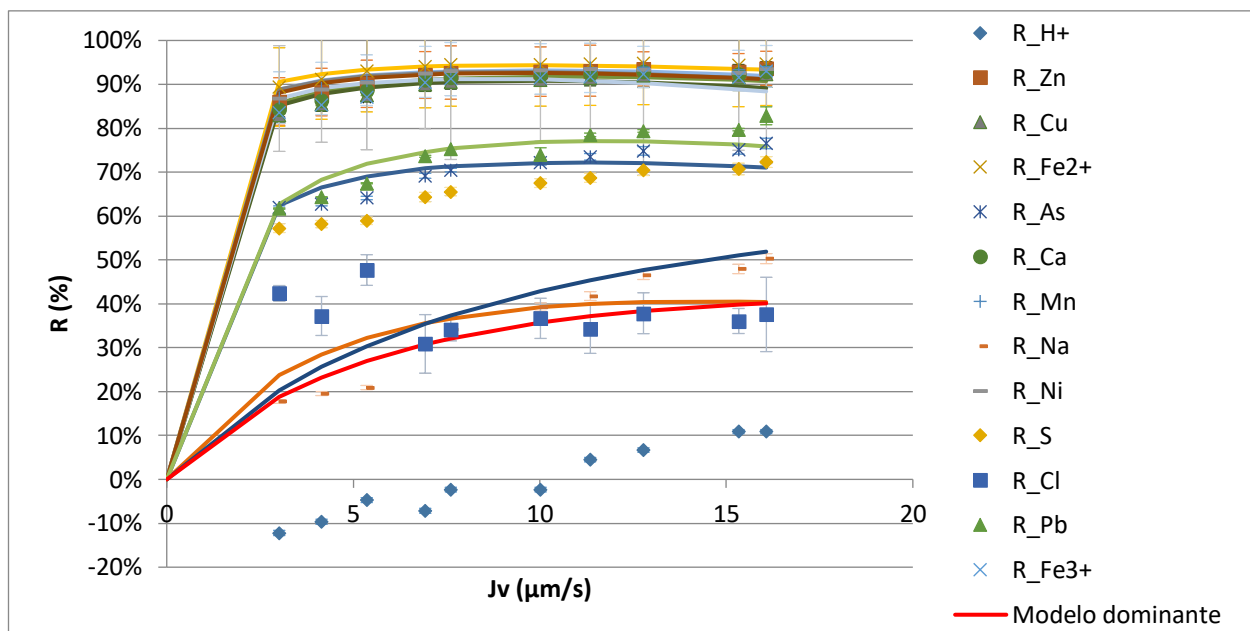


Fig. 45 Rechazos de los iones de la disolución media-máxima en función del J_v . Los puntos corresponden a los rechazos experimentales y las líneas al modelo. El compuesto dominante es H_2SO_4

Los rechazos de los principales metales estuvieron alrededor del 90%. Éstos han bajado respecto a la disolución min-med debido al aumento de la concentración, que deriva en un aumento de la permeabilidad. Comparando con los rechazos de las disoluciones media y máxima, los rechazos de los metales se encuentran en un punto medio, pues los rechazos de la disolución media son ligeramente superiores (>90%) y los de la máxima son inferiores (80-90%).

Entre el 60-80% de rechazos se encontraron el Pb y el As. A diferencia que el caso anterior, los rechazos de Pb fueron ligeramente superiores. Esto puede ser porque el aumento de la concentración del Pb es mayor que el aumento de As. Además, Al bajar el pH, el As se encuentra más con la forma H_3AsO_4 , mientras que el Pb se acerca más a la forma Pb^{2+} .

A continuación, se encontraron los rechazos de sulfato entre 60-70%. Estos rechazos han disminuido respecto a la disolución mínima-media porque el pH ha disminuido y predomina más el compuesto HSO_4^- . En menor medida, la disminución del rechazo se debe también al aumento de concentración.

Igual que pasó en el caso anterior, se dispararon los rechazos de Cl y aumentaron considerablemente.

En cuanto al Na, aumentó un poco la concentración y por eso disminuyeron ligeramente los rechazos respecto la disolución anterior.

Finalmente, el H^+ comenzó con rechazos negativos y continuó con rechazos muy bajos para cumplir con el principio de electroneutralidad.

8.1.5. Disolución con valores máximos

En la figura 46 se aprecian los rechazos que corresponden a la disolución máxima recirculando teniendo como compuesto dominante el H_2SO_4 .

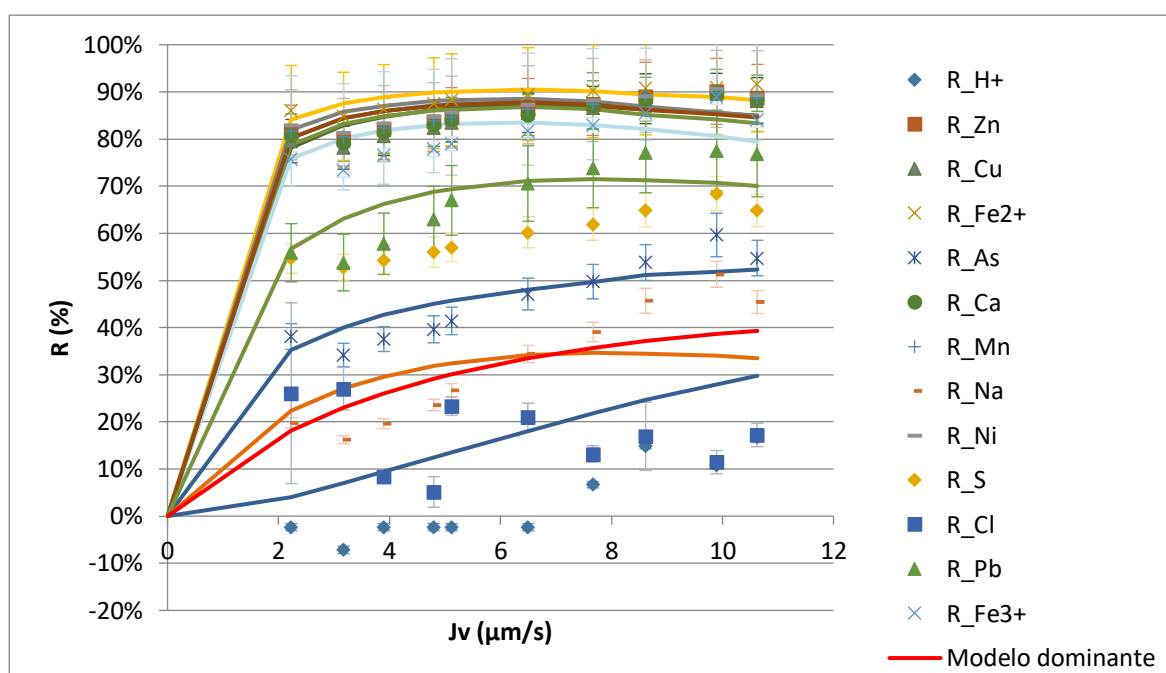


Fig. 46 Rechazos de los iones en la disolución con valores máximos en función del J_v . Los puntos corresponden a los rechazos experimentales y las líneas al modelo. El compuesto dominante es H_2SO_4 .

Los datos de los rechazos en la disolución con valores máximos comparten cierto parecido con los anteriores. Sin embargo, al aumentar la concentración de los iones, aumenta su paso y, en consecuencia, bajan los rechazos. Es por eso que los metales polivalentes tuvieron rechazos ligeramente superiores al 80%. Al tener un pH más bajo, la membrana está más cargada positivamente. Sin embargo, es destacable que tenga más importancia el gradiente de concentración que la carga de la membrana.

El Pb y el sulfato siguen estando afectados por los mismos mecanismos que en los casos anteriores. Sin embargo, al disminuir el pH, sus rechazos descendieron al 55-80% y al 55-70% ya que predomina más el $PbSO_4$ y el HSO_4^- , respectivamente. Además, la membrana está cargada más positivamente y favorece el paso a través de la membrana del HSO_4^- . Schütte et al. (25) observaron el mismo efecto

en el sulfato con la membrana Duracid a distintos pH, obteniendo unas mayores concentraciones de SO_4 en el permeado.

El As obtuvo rechazos claramente inferiores a los casos anteriores al variar entre 35-60%. Igual que en los otros casos, al bajar el pH, predomina todavía más el compuesto H_3AsO_4 y pasa con más facilidad por no tener carga.

Mirando los resultados de ICP, la concentración de Na fue menor en esta disolución que en la disolución media, sin embargo, su rechazo disminuye.

Respecto al Cl y al H^+ , los rechazos han aumentado hasta un máximo de 25% y disminuido hasta un máximo de 20%, respectivamente. La explicación que se le puede dar es que la membrana está cargada más y han de cumplir el principio de electroneutralidad ya que se espera que los rechazos de Cl bajen y no suban.

8.1.6. Comparación del rechazo de los compuestos para las diferentes disoluciones

En este apartado, se pretende hacer una comparación general del rechazo de los compuestos para las diferentes disoluciones.

La figura 47 muestra un diagrama de todos los compuestos, con los rechazos obtenidos a 26 bar (TMP óptima) donde se comparan las 5 disoluciones:

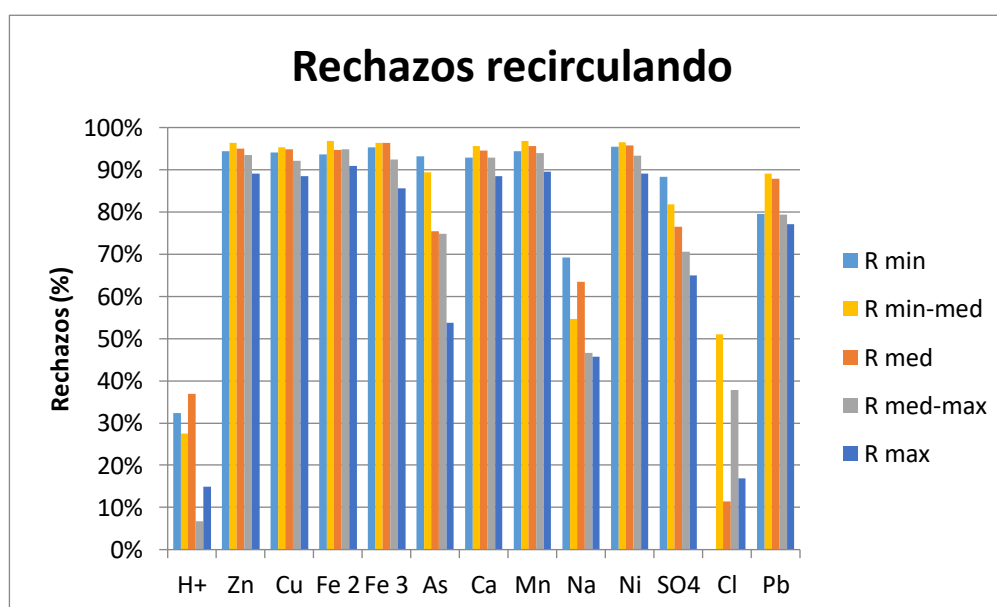


Fig. 47 Rechazos generales a 26 bar

Se puede comprobar lo que se ha ido comentando con anterioridad. Por lo general, la tendencia es que los rechazos disminuyen a medida que la disolución está más concentrada. No siempre es así porque hay más factores que entran en juego como el pH, la suciedad de la membrana y el principio de electroneutralidad. En el Anexo C se incluyen algunas comparaciones entre distintas disoluciones para un compuesto.

8.1.7. Ajuste de los datos experimentales al SDFM

A partir del modelo, se obtienen las permeabilidades (P) de la membrana para cada ion en cada disolución. Los datos obtenidos figuran en la tabla 6:

Tabla 6 Permeabilidades ($\mu\text{m/s}$) de cada ion obtenidas a partir del modelo

Compuesto	P min ($\mu\text{m/s}$)	P min-med ($\mu\text{m/s}$)	P med ($\mu\text{m/s}$)	P med-max ($\mu\text{m/s}$)	P max ($\mu\text{m/s}$)
SO_4^{2-}	0,441	0,681	1,529	7,536	4,412
Fe^{2+}	0,361	0,661	0,173	0,257	0,372
Fe^{3+}	0,163	0,137	0,215	0,383	0,757
Zn	0,231	0,184	0,195	0,337	0,492
Na	2,295	8,764	4,922	12,296	19,500
As	0,203	0,349	0,366	1,011	1,387
Ca	0,309	0,273	0,238	0,430	0,587
Cu	0,247	0,263	0,205	0,436	0,550
Ni	0,202	0,154	0,149	0,308	0,425
Mn	0,239	0,154	0,170	0,313	0,495
Cl	-	3,123	5,589	4,219	6,039
Pb	0,932	0,995	0,892	1,759	2,229
H^+	13,411	76,632	>100	>100	>100

Las permeabilidades de Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ca, Cu, Zn, Mn y Ni tienen un rango 0,2-0,5 $\mu\text{m/s}$ porque son iones positivos, por lo que son rechazados por exclusión Donnan, y son polivalentes, por lo que son rechazados por exclusión dieléctrica.

El aumento de As y Pb se puede explicar por el diagrama de especiación de cada compuesto, ya que aumenta la concentración de la especie neutra. La especiación del As, por ejemplo, a medida que el pH disminuye, aumenta la formación de H_3AsO_4 en detrimento del H_2AsO_4^- que, al tener carga, pasa la membrana con más dificultad.

El aumento de la permeabilidad del sulfato de 0,4 hasta el valor de 7,5 se puede deber, a diferencia de los metales que eran polivalentes, a la especiación (mayor presencia de HSO_4^- a medida que baja el pH). Al aumentar la concentración del ion monovalente y disminuir la del polivalente, por exclusión dieléctrica, se espera que la permeabilidad aumente. Se espera un valor alto porque es la especie con mayor gradiente de concentración y, por consecuencia, se espera que se refleje en una gran permeabilidad.

El cloro aumenta su permeabilidad hasta 6 $\mu\text{m/s}$ debido a la carga negativa y el aumento de concentración.

El protón y el sodio, que tienen permeabilidades muy grandes, aparte de ser iones monovalentes y, por exclusión dieléctrica, tener más facilidad para pasar la membrana, y de tener un tamaño muy pequeño, cumplen el principio de electroneutralidad. La del protón es mayor porque tiene un tamaño mucho más pequeño.

No se ha podido comparar las permeabilidades con otros artículos porque los demás artículos no comentan este parámetro.

8.2. Estudio del factor de concentración de los metales en disolución

A continuación, se muestran los resultados obtenidos de los experimentos con las disoluciones en los que no se recirculaba el permeado. Para este apartado se comentan los rechazos en función del % de recuperación de permeado y el FC conseguido para cada especie. Debido a la polarización por concentración, los rechazos empiezan a bajar a partir de un cierto valor de TMP ya que la alta concentración que se acumula en la membrana, crea difusión hacia ambos lados. Viendo los rechazos obtenidos en el experimento anterior a diferentes TMP, se decidió trabajar con una TMP de 26 ya que era la presión que mejores resultados dio.

8.2.1. Disolución mínima

La primera disolución que se comenta es la disolución mínima (figura 48):

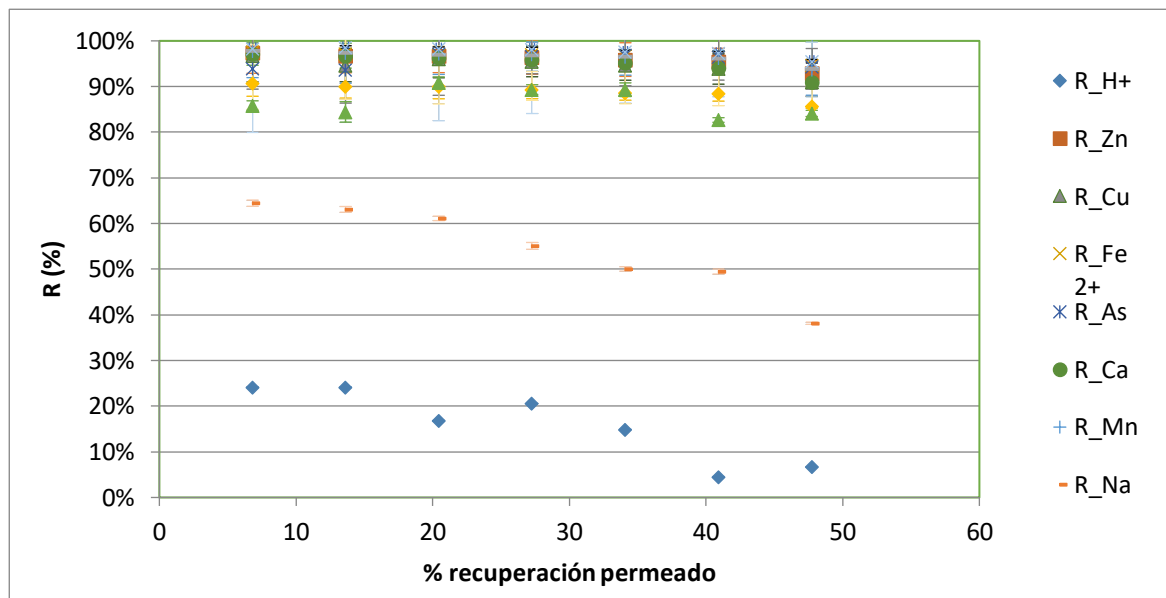


Fig. 48 Rechazos de los iones de la disolución mínima sin recircular en función del porcentaje de recuperación de permeado

Para este experimento se consiguió eliminar 3,5L de los 7,5L de disolución inicial que equivale a un 47,74% de recuperación de permeado.

Al igual que en los casos anteriores, los rechazos de metales son altos (95%), seguidos por el sulfato y Pb (90%), Na (65%) y H⁺ (25%).

Es importante comentar que, a medida que se elimina permeado, los rechazos de todos los compuestos disminuyen. Esto es debido a que la disolución se va concentrando y el gradiente de concentración aumenta, por lo que favorece el paso de los diferentes compuestos hacia el permeado.

La gráfica 49 muestra el FC de los diferentes compuestos estudiados a medida que se concentra el tanque:

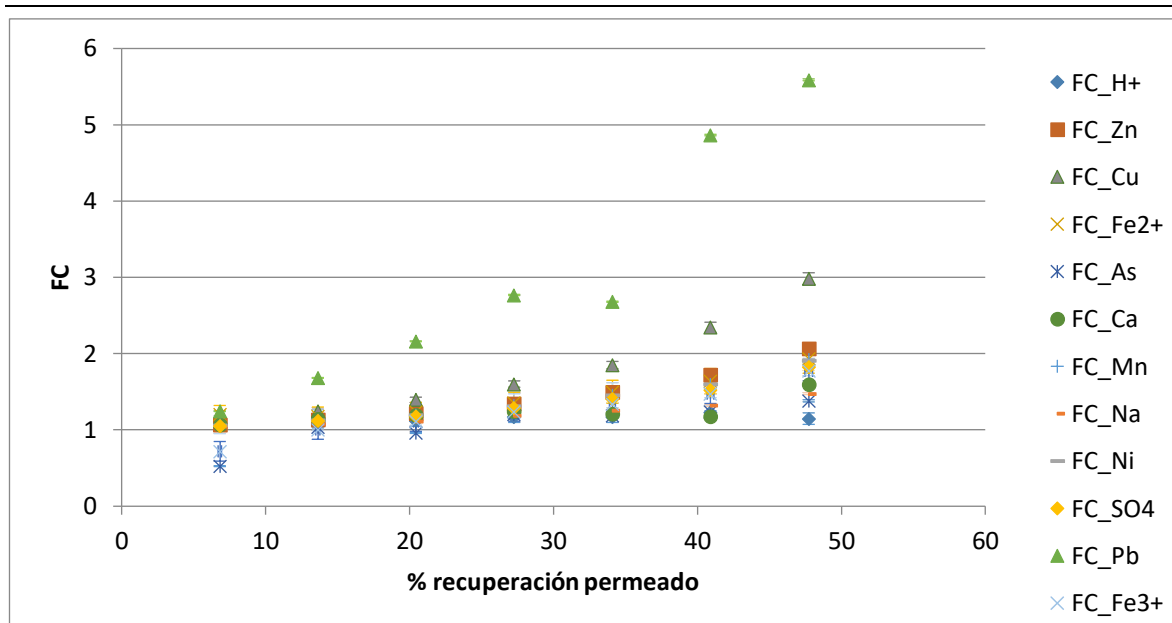


Fig. 49 FC de los iones de la disolución mínima en función del porcentaje de recuperación de permeado

Se puede comprobar que, en mayor o menor medida, dado que la membrana rechaza todos los compuestos de la disolución, éstos aumentan su concentración a medida que se elimina permeado.

Es destacable el gran FC que obtuvo el Pb. Cuando hay muy poca concentración, los rechazos son muy elevados. Es por eso que se puede concentrar mucho más. Sin embargo, es posible que la medida sea imprecisa o se trate de un error analítico, puesto que la concentración de Pb para esta disolución es muy pequeña.

8.2.2. Disolución media

La figura 50 muestra los rechazos de la disolución media a medida que se elimina permeado:

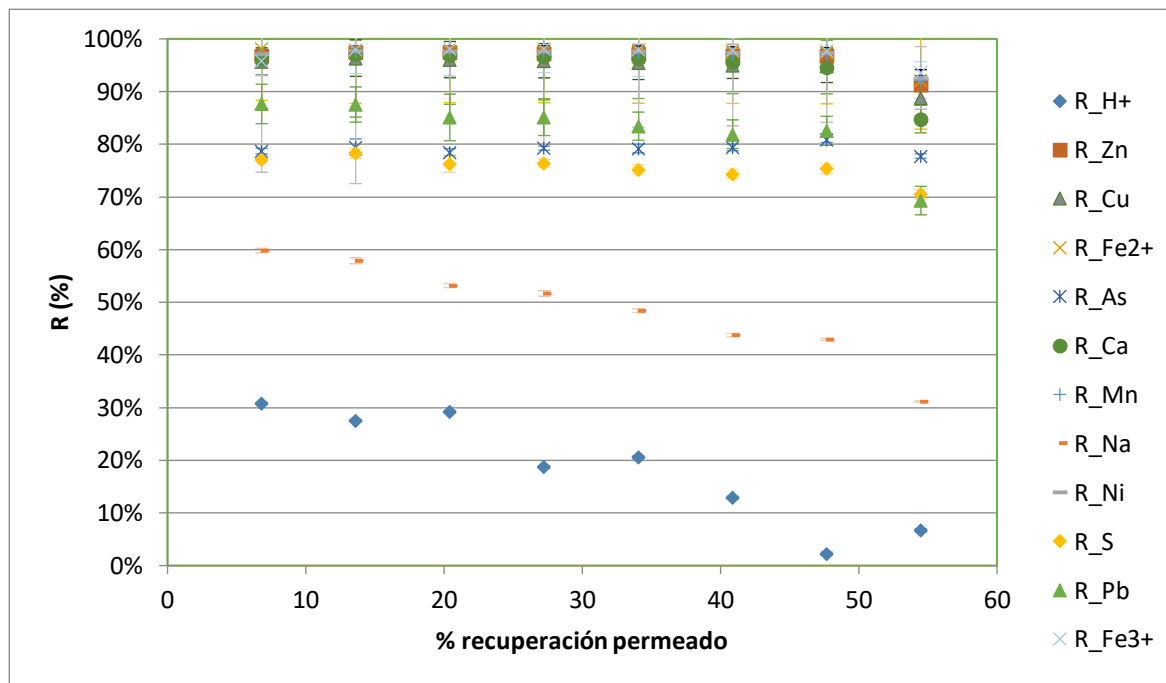


Fig. 50 Rechazos de los iones de la disolución media sin recircular en función del porcentaje de recuperación de permeado

Para este experimento se consiguió eliminar 4L de los 7,5L de disolución inicial que, equivale a un 54,49% de recuperación de permeado.

Los rechazos de los metales polivalentes continuaron siendo muy elevados, pero han disminuido respecto al caso anterior, pues están más concentrados. Sucedió lo mismo con el Pb y el sulfato, que bajaron del 80%.

El Na obtuvo rechazos muy parecidos al caso anterior, pero ligeramente por debajo y el H⁺ siguió con una tendencia muy parecida al caso anterior.

La figura 51 muestra el FC de la disolución media cuando no se recircula el permeado:

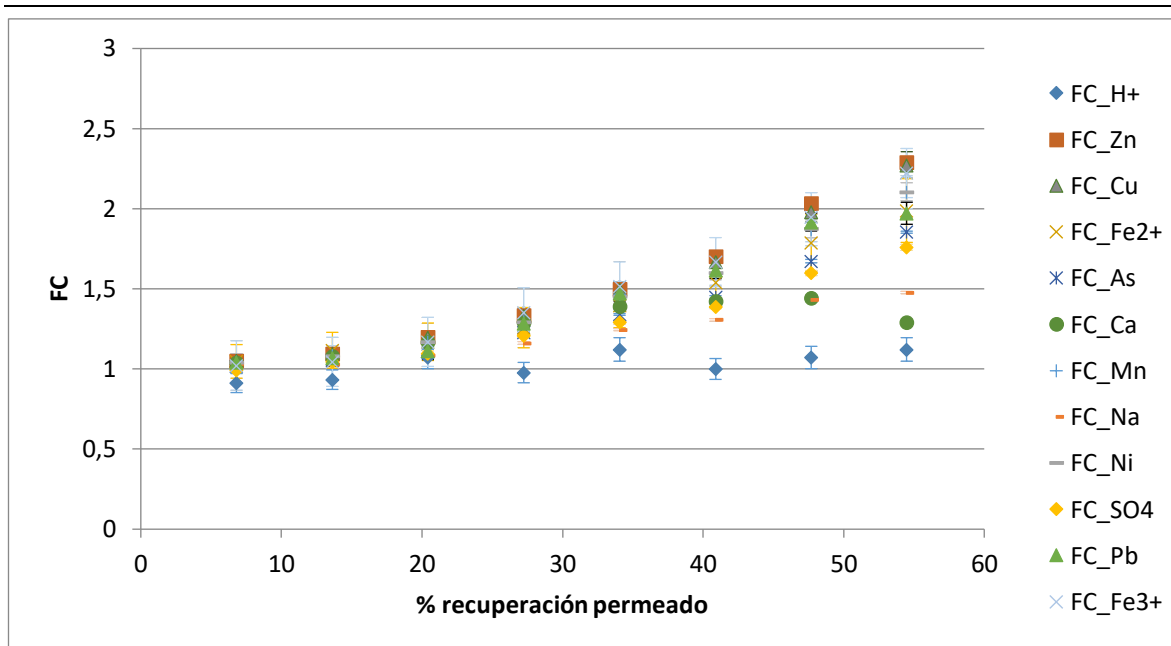


Fig. 51 FC de los iones de la disolución media en función del porcentaje de recuperación de permeado

En cuanto al FC, todos los metales polivalentes, a excepción del Ca, tuvieron una tendencia muy parecida, superando incluso un FC de 2. El sulfato y el Na tuvieron una tendencia positiva pero menos elevada. Finalmente, el H^+ , apenas sufrió ningún aumento de la concentración, teniendo incluso $FC < 1$.

Respecto al experimento anterior, se aprecia que se llegó a unos FC inferiores. La explicación es que la disolución estaba más concentrada y, en consecuencia, los rechazos eran inferiores. Es por ello que muchas especies lograban atravesar la membrana y, por lo tanto, el tanque no se concentraba tanto.

8.2.3. Disolución máxima

Finalmente se comenta la disolución máxima cuando se elimina la recirculación (figura 52):

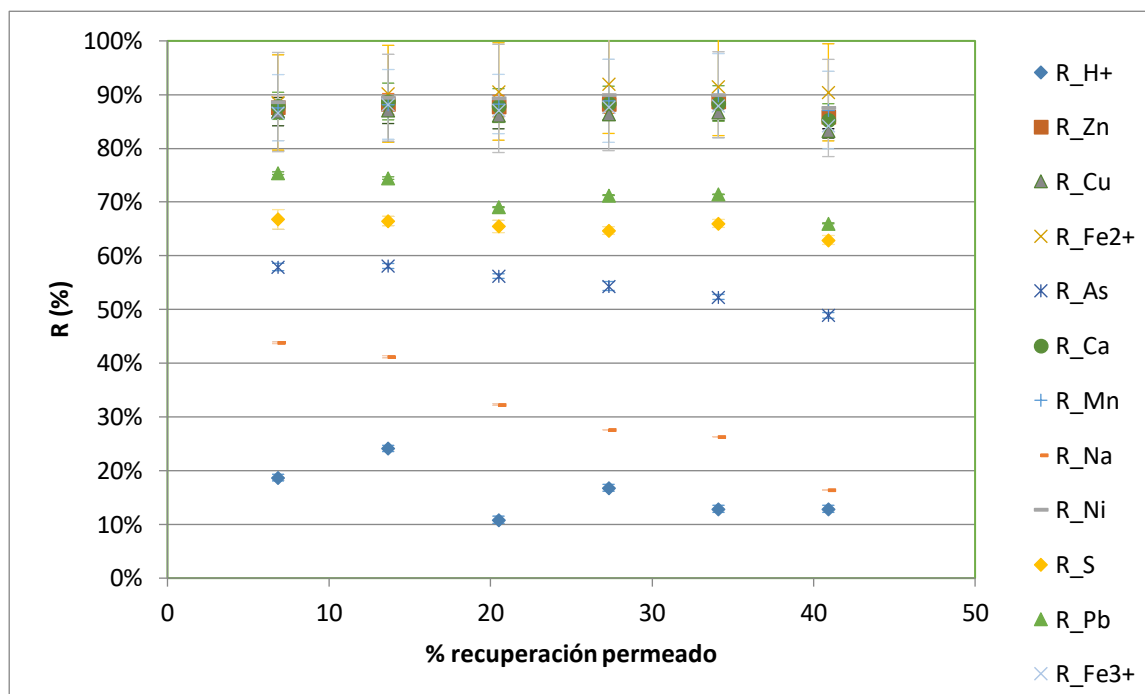


Fig. 52 Rechazos de los iones de la disolución máxima sin recircular en función del porcentaje de recuperación de permeado

Para este experimento se consiguieron eliminar 3,35L de los 7,5L de disolución inicial, que equivale a un 45,58% de recuperación de permeado.

Es destacable que, para todos los compuestos en disolución, los rechazos han sido claramente inferiores debido a la concentración, como se ha comentado varias veces.

Resalta entre todos, la gran caída que ha sufrido el As. Como se ha comentado previamente, el pH de esta disolución es el más pequeño y eso favorece la aparición de la especie H_3AsO_4 , que es el que pasa con más facilidad la membrana.

A continuación (fig. 53) se muestra el FC en función del % de recuperación del permeado para la disolución máxima:

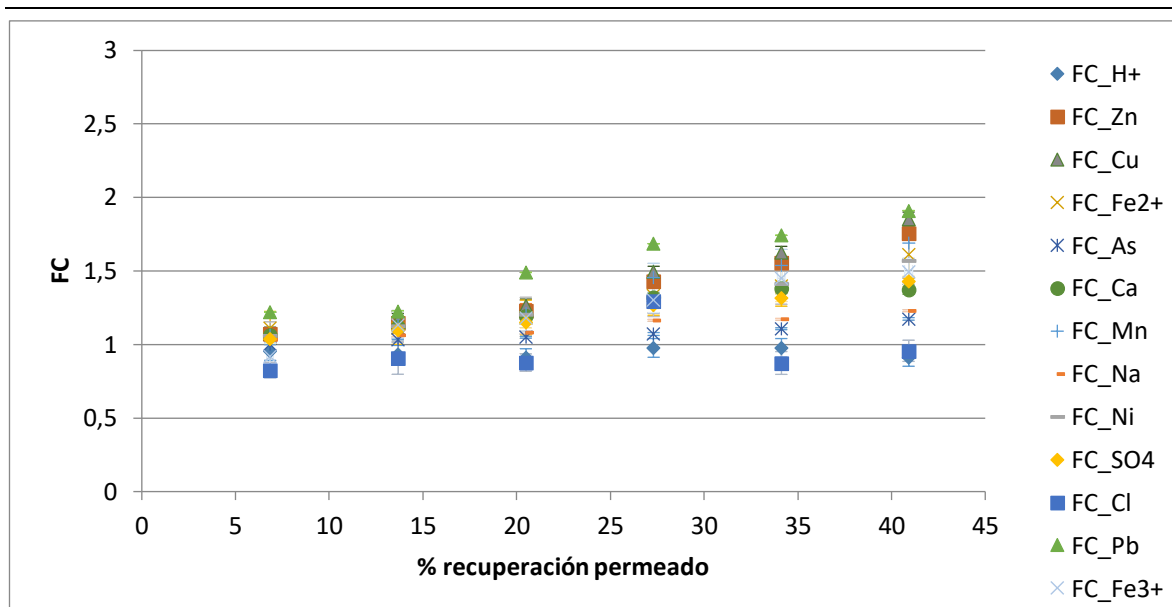


Fig. 53 FC de los iones de la disolución máxima en función del porcentaje de recuperación de permeado

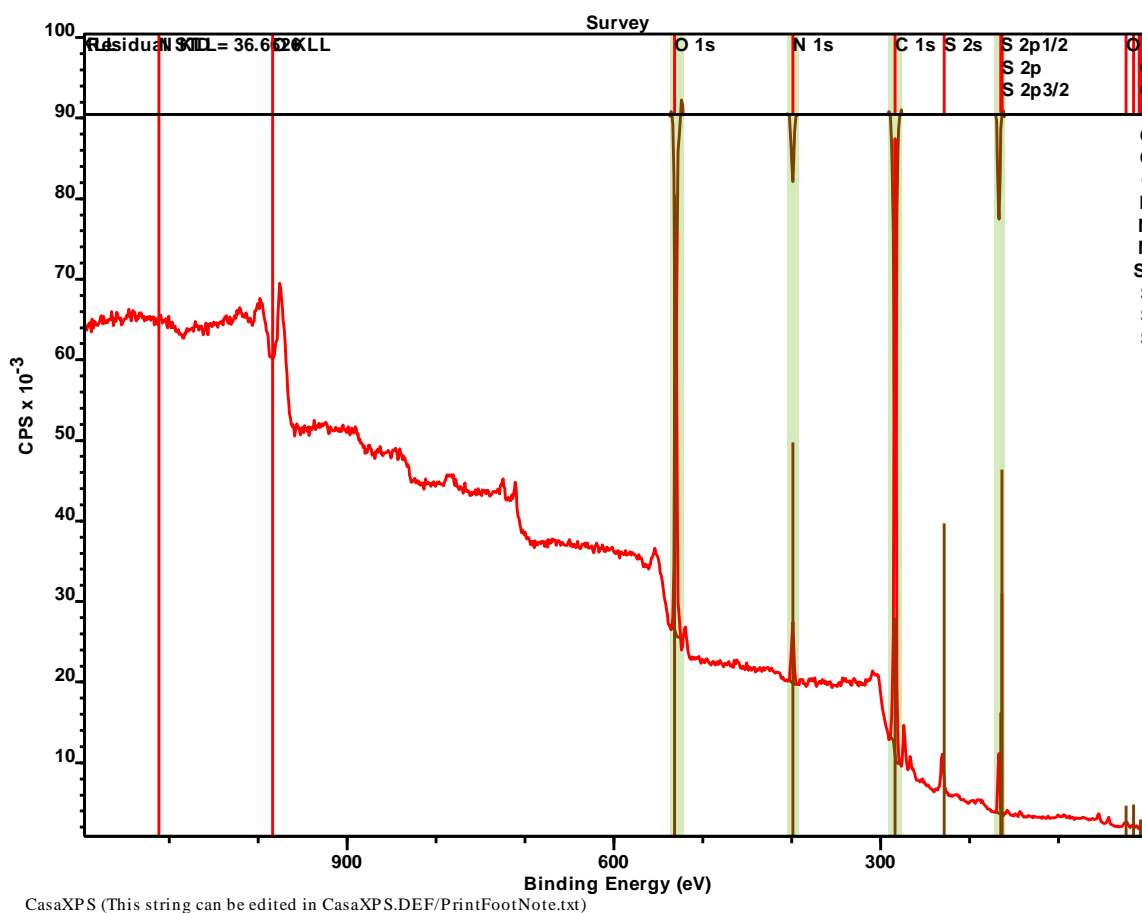
La tendencia de esta gráfica es muy similar a la figura 51. Lo más destacable sería que los FC no llegan a 2 y son inferiores a los casos anteriores (>2), puesto que la concentración es mayor.

9. Caracterización de la membrana

Se analizó la membrana antes de usarla para filtrar mediante diferentes técnicas con el fin de caracterizar la membrana.

XPS

Tras analizar la membrana por XPS, se observó que la membrana está compuesta por C, N, O y S, lo que confirma que la membrana se trata de una polisulfoamina. El H no fue detectado ya que se trata de un elemento muy volátil.



Los porcentajes de los elementos que componen la membrana se muestran en la tabla 7. La relación S/N se aproxima a 1.01 lo que sugiere que se trata de una polisulfoamina totalmente entrecruzada.

Tabla 7 Composiciones de los elementos de la membrana

C 1s %	N 1s %	O 1s %	S 2p %
76,01	4,79	14,35	4,85

Infrarrojos

Al analitzar la membrana per IR se obtuvo la gràfica de la figura 54, en la que se muestra el porcentaje de transmitancia en función del número de onda:

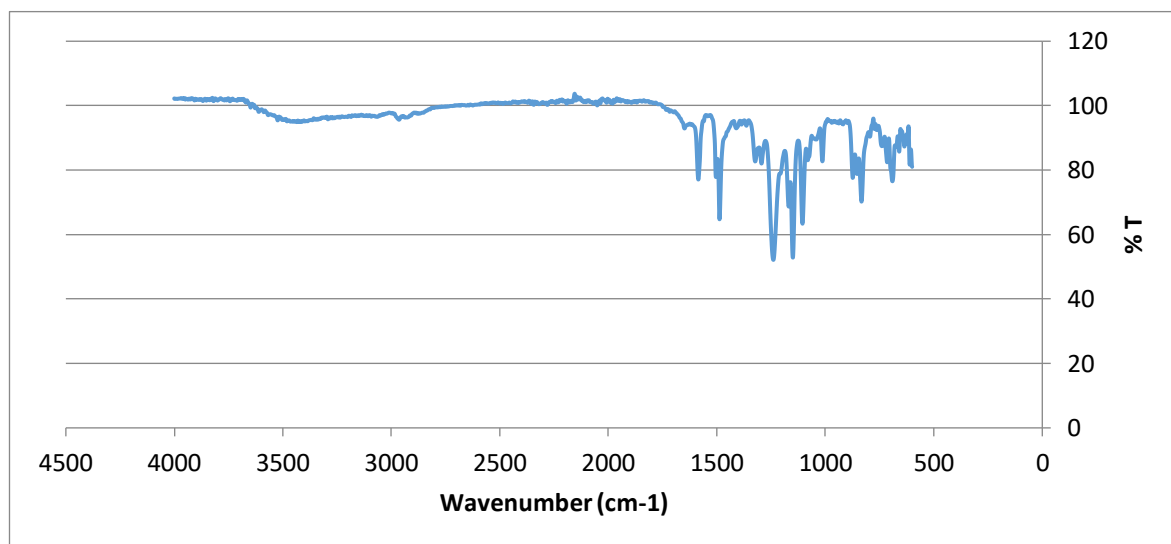


Fig. 54 Datos de la membrana obtenidos al analizar por IR

Con base al espectro se realizó la asignación de los distintos picos observados. Dado el pequeño espesor de la capa activa (100 nm), el espectro resultante resulta en una superposición de la capa de polisulfoamina y del soporte, que está hecho de polisulfona.

La tabla 8 muestra los picos encontrados y los diferentes grupos asignados:

Tabla 8 Estudio de las ondas obtenidas por IR

Peak	Range and Intensity	Group and Class	Assignment
1642	1650-1620 (w-m)	N-H in primary amides	NH deformation
1584	1590-1580(m)	NH ₂ in primary amides	NH ₂ deformation
1501	1565-1475(vs)	NH in secondary amides	NH deformation
1486	1515-1485(m)	Benzene ring in aromatic compounds	Ring stretch, sharp bond
1321	1335-1295(vs)	SO ₂ in sulfones	SO ₂ antisym stretch
1292	1335-1295(vs)	SO ₂ in sulfones	SO ₂ antisym stretch
1241	1245-1155	SO ₃ H in sulfonic acids	S=O stretch
1167	1170-1140	SO ₂ in sulfones	SO ₂ sym stretch
1151	1170-1140	SO ₂ NH ₂ in sulfonamides	SO ₂ sym stretch
1105	1120-1030(s)	C-NH ₂ in primary aliphatic amines	C-N stretch

Microscopía SEM

Por microscopía electrónica de barrido se analizó la capa activa de la membrana virgen. Los resultados obtenidos son los siguientes (fig. 55 y 56):

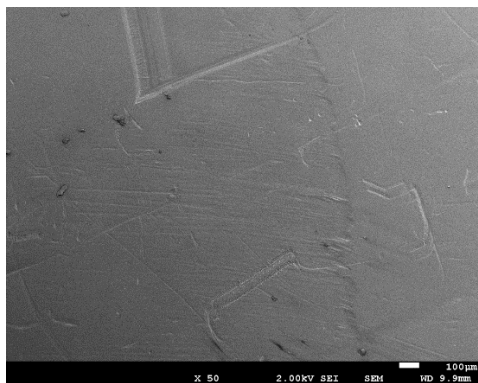


Fig. 55 Membrana virgen analizada por SEM

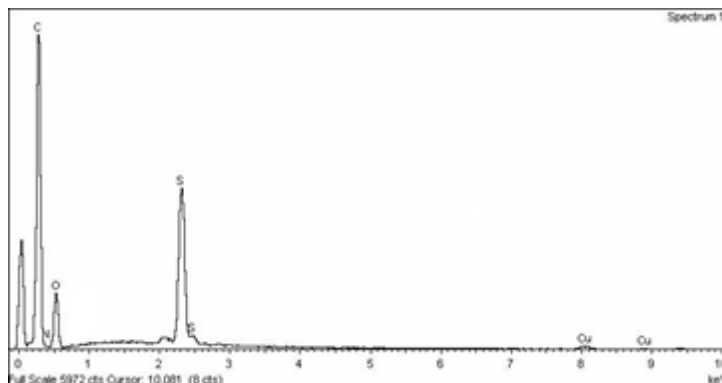


Fig. 56 Picos obtenidos al analizar la membrana virgen por SEM

La superficie de la capa activa de la membrana es bastante lisa, si no se tienen en cuenta las imperfecciones causadas por su manipulación. En cuanto a los elementos que la componen, se ve un gran pico de C, y picos más pequeños de N, S y O.

Paralelamente, se analizaron por SEM las capas de la membrana (figuras 57, 58 y 59), obteniendo los siguientes resultados:

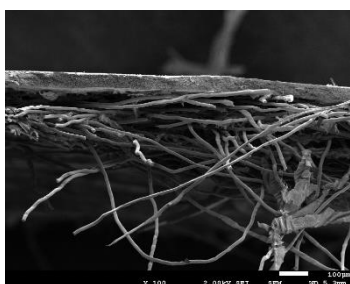


Fig. 57 Capas de la membrana a 100 aumentos

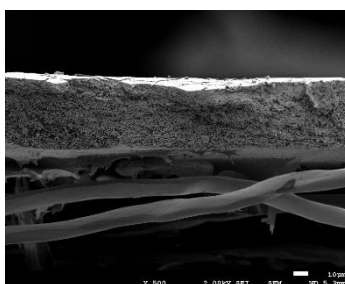


Fig. 58 Capas de la membrana a 500 aumentos

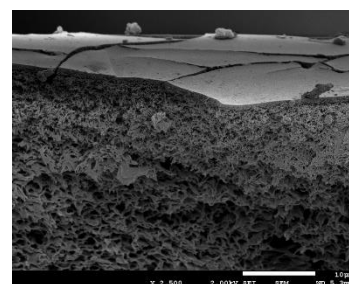


Fig. 59 Capas de la membrana a 2500 aumentos

La figura 57 muestra las tres capas que componen la membrana, el poliéster que se encuentra en forma de tejido y, sobre esta se halla la capa de polisulfona (figura 58) y la polisulfoamina. Esta última capa, que es la que presenta las propiedades de selectividad a los iones se muestra en la figura 59. Dicha capa tiene un espesor de 100 nm. En el Anexo B se encuentran más imágenes con relación a la caracterización de la membrana.

10. Análisis del precipitado

Experimentalmente se vio que, al estudiar el factor de concentración de los metales en disolución, aparecía un precipitado en algunas muestras de la corriente concentrada (fig. 60) que fue analizado y caracterizado.

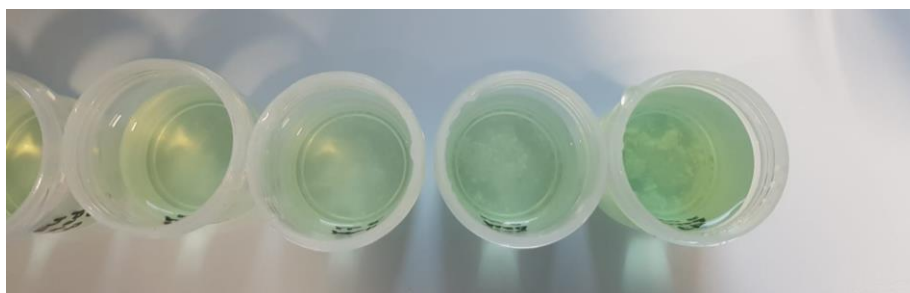


Fig. 60 Precipitado obtenido experimentalmente en muestras de concentrado

Se analizó por microscopía SEM (fig. 61, 62, 63, 64 y 65) y se obtuvieron los siguientes resultados (tabla 9):

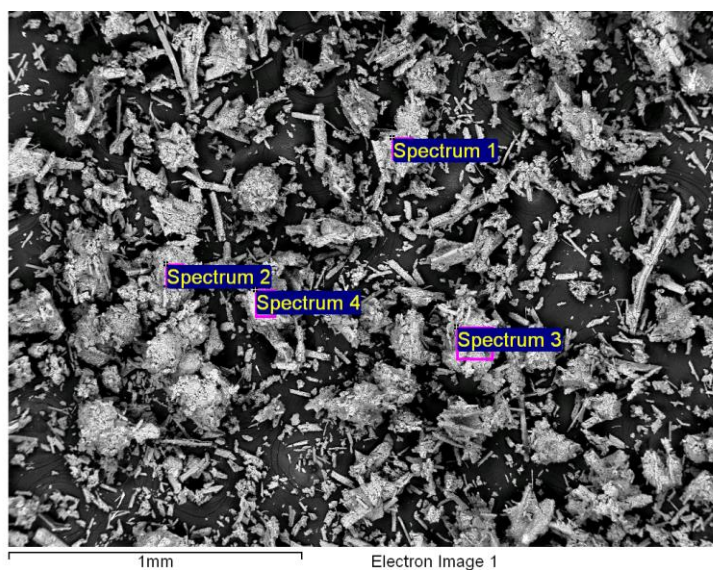


Fig. 61 Espectros del precipitado analizados por microscopía SEM

Tabla 9 Porcentajes de cada elemento en los distintos espectros del precipitado

Spectrum	In stats.	O	Na	S	Ca	Fe	Cu	Zn	As	Total
Spectrum 1	Yes	60.67	5.13	19.75	3.21	9.77	0.57	0.40	0.50	100.00
Spectrum 2	Yes	51.85	3.66	22.60	7.41	12.35	0.95	0.74	0.44	100.00
Spectrum 3	Yes	58.69	0.93	19.32	5.54	13.14	0.90	0.93	0.55	100.00
Spectrum 4	Yes	50.41	1.85	20.01	2.69	16.99	2.52	2.72	2.80	100.00

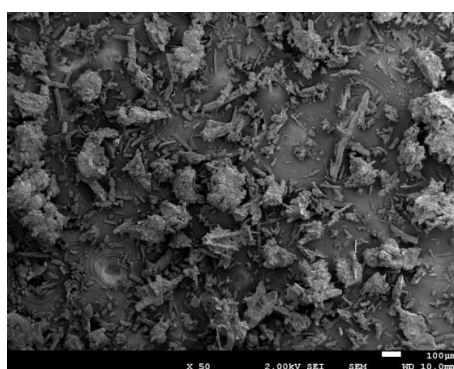


Fig. 62 Precipitado con aumento x50

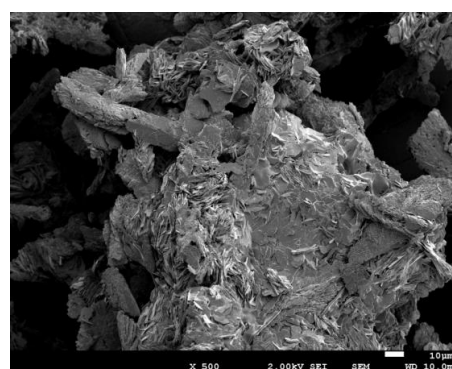


Fig. 63 Precipitado con aumento x500

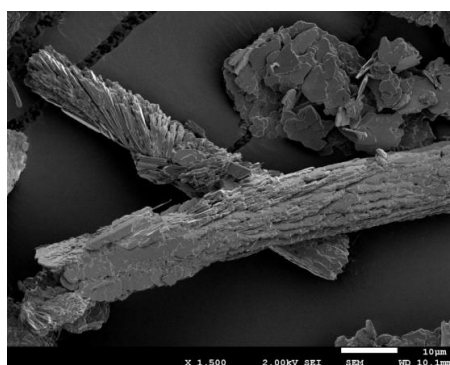


Fig. 64 Precipitado con aumento x1500

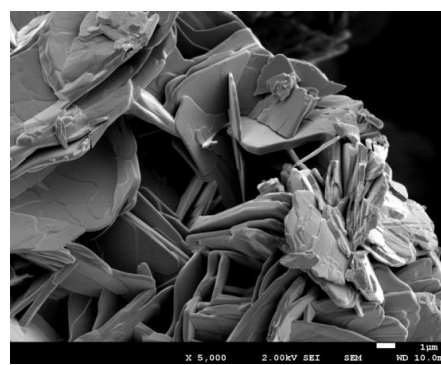


Fig. 65 Precipitado con aumento x5000

Se puede ver que el precipitado tiene formas muy irregulares y, de acuerdo a su composición, se puede concluir que se trata de una mezcla de sulfatos de hierro, calcio y sodio. En el Anexo B se incluyen más imágenes sobre el precipitado.

10.1. Precipitado en las membranas

Después de utilizar las membranas en los distintos experimentos, se analizaron por SEM para ver cómo se habían ensuciado y qué elementos eran los que mayormente se encontraban. Se analizaron las membranas de las disoluciones mínima, media y máxima con recirculación.

Las figuras 66 y 67 muestran la suciedad de la membrana utilizada en el experimento con la disolución de valores mínimos y los elementos que la forman:

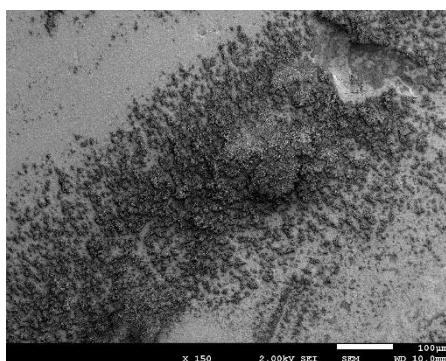


Fig. 66 Precipitado de la membrana con disolución mínima analizado por SEM

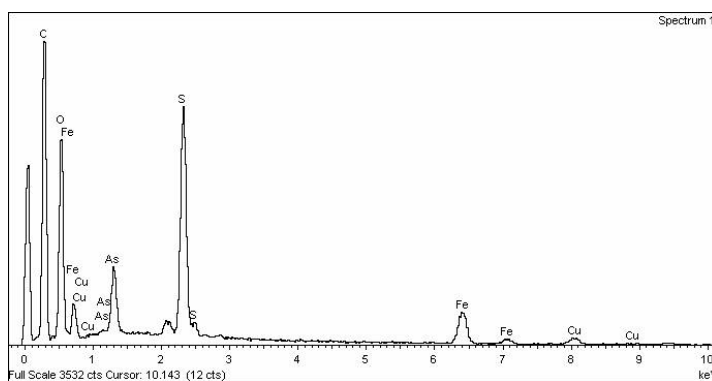


Fig. 67 Picos de los elementos que forman el precipitado analizado en la membrana mínima

Se puede comprobar que hay una cantidad importante de precipitado. Si nos fijamos en la figura 67, se ve que la mayoría es C, S, Fe y As. En el Anexo B se incluyen más imágenes sobre el precipitado de las membranas.

11. Impacto ambiental

Se ha comprobado que la NF es una técnica muy eficaz para el tratamiento de aguas, pero se tiene que comprobar también que lo es para el medioambiente. Es por ello que se propone este apartado, que tendrá en cuenta el impacto ambiental de la planta piloto de NF mientras se ha estado utilizando. No se tiene en cuenta, sin embargo, el coste asociado a su construcción ya que fue construida mucho antes de iniciarse este proyecto.

El impacto ambiental se define como las consecuencias provocadas por la acción humana que modifican de alguna forma las condiciones de supervivencia de los ecosistemas. Por este motivo, la función principal de estudiar el impacto es asegurar el máximo respeto a los factores medioambientales y humanos, buscando maximizar los efectos positivos y minimizar, sobretodo, los negativos.

Lo primero de todo, es identificar los aspectos ambientales que han podido ser afectados en mayor medida por este proyecto (tabla 10).

Tabla 10 Aspectos más importantes que afectan al impacto ambiental

Aspecto	Descripción
Emisiones y vertidos	Substancias líquidas o gaseosas que se depositan en el entorno.
Contaminación acústica	Sonidos y vibraciones producidas por el equipo
Consumo de recursos	Consumo de agua y electricidad
Productos y subproductos	Productos químicos producidos por la planta
Deshechos	Administración de los deshechos producidos por la planta

En cuanto a los factores abióticos, el factor más importante es la contaminación acústica. Al usar la bomba se produce sonido y vibraciones. Este efecto no tiene grandes consecuencias a nivel de laboratorio; sin embargo, si el proyecto se llevara a cabo en una industria, sería un factor muy a tener en cuenta.

El resto de los aspectos se centran en cómo gestionar los productos producidos por la planta. En este aspecto, hay aspectos positivos y negativos. Por ejemplo, el vertido de productos químicos o de la

corriente de concentrado es negativo, ya que contamina el medio. Sin embargo, la corriente de permeado representa un aspecto positivo, pues tiene unas concentraciones de metales muy bajas y otro negativo, porque recupera ácido. Sería necesario subir el pH antes de poder verterla al medio.

Finalmente, se considera el impacto social y económico, aunque solo tendría importancia a nivel industrial. Por lo general, estos factores son positivos, puesto que hay un aumento de oferta laboral, expansión económica y un potencial desarrollo tecnológico superior. Como principal aspecto negativo existe el uso de recursos energéticos para hacer funcionar la planta.

Como resumen, el proyecto tiene aspectos negativos y positivos para el medio ambiente, aunque los positivos tienen más peso que los negativos ya que se gana conocimiento científico y se tratan problemas que tiene la sociedad.

Conclusiones

En este proyecto se ha analizado el comportamiento de la membrana Duracid con distintas condiciones de pH, composición, presión y operación.

La membrana Duracid presenta unas buenas propiedades para tratar aguas ácidas contaminadas con metales pesados, ya que la membrana permitía rechazar altamente los metales (>90%), mientras que permitía el paso de ácido a través de la membrana. Estas propiedades demostraron que la separación está gobernada por los campos eléctricos originados por la membrana. Al pH de trabajo, que se encontraba por debajo del PI de la membrana, la carga positiva de la membrana permitía el rechazo de cationes, mientras que la exclusión dieléctrica favorecía el paso de los monovalentes. El efecto del pH se ha podido observar atendiendo a los rechazos de sulfato en los distintos experimentos. A medida que el pH fue disminuyendo se fue favoreciendo la formación de HSO_4^- en disolución que, de acuerdo a la exclusión dieléctrica, permitía obtener unos menores rechazos de sulfato. Por otra parte, se observó que a medida que se aumentaba la TMP, aumentaban los rechazos. A su vez, se estudió el efecto de la concentración en el rechazo, ya que los rechazos disminuían a medida que las concentraciones aumentaban. Además, fue posible caracterizar el transporte de iones a través de la membrana con el SDFM mediante las permeabilidades de los distintos iones. Dichos valores estaban de acuerdo con la exclusión de Donnan y la exclusión dieléctrica.

Los experimentos en los que se estudió el factor de concentración de los metales han mostrado que los rechazos disminuyen a medida que la concentración aumenta, pues el gradiente de concentración también es mayor y favorece la permeabilidad. También se ha comprobado que la mayoría de metales, tras eliminar un 50% en volumen de la disolución como permeado, obtienen un FC cercano al 2. Finalmente, estos experimentos muestran que, la disolución con concentraciones más bajas, es la que consigue unos FC más elevados mientras que, la más concentrada, obtiene FC más pequeños.

Por último, la caracterización de la membrana nos permitió medir el espesor de la capa activa (100 nm) y, mediante técnicas como SEM, infrarrojos o XPS, se pudo ver los principales elementos que la forman (C, N, O, S) y se pudo concluir que se trata de una polisulfoamina. Además, el estudio de los precipitados formados en la membrana determinó una mezcla de C, S, Fe y As.

12. Anàlisis econòmic

En esta sección se realiza un análisis económico del proyecto, que se desglosa en distintos apartados en función del tipo de coste.

- **Coste de reactivos y material**

Los costes referidos en la tabla 11 tienen en cuenta los compuestos utilizados para realizar las disoluciones de los experimentos, así como el agua para hacer las disoluciones y para limpiar la planta.

Tabla 11 Costes derivados de los reactivos y el uso del agua

Reactivo	Cantidad	Precio	Coste (€)
H ₂ SO ₄	677,93 mL	13,90 €/L	9,42
FeSO ₄ ·7H ₂ O	3853,43 g	24,48 €/kg	94,33
Fe ₂ (SO ₄) ₃	331,44 g	29,88 €/kg	9,90
Na ₂ SO ₄	102,40 g	13,47 €/kg	1,38
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	332,37 g	50,10 €/kg	16,65
CaSO ₄ ·2H ₂ O	215,95 g	20,82 €/kg	4,50
Na ₂ HAsO ₄	247,33 g	299,88 €/kg	74,17
CuSO ₄ ·5H ₂ O	177,61 g	63 €/kg	11,19
NiSO ₄ ·7H ₂ O	49,33 g	34,2 €/kg	1,69
MnSO ₄ ·H ₂ O	22,83 g	41,42 €/kg	0,95
HCl	121,40 mL	11,57 €/L	1,40
PbSO ₄	0,84 g	114,6 €/kg	0,10
Agua milli-Q	2L	2,8 €/L	5,60
Agua desionizada	150 L	0,8 €/L	120,00
H ₂ O ₂	197,58 mL	32 €/kg	6,32
TOTAL			357,60

También hay que tener en cuenta el precio de las membranas utilizadas durante los experimentos (tabla 12).

Tabla 12 Coste de las membranas empleadas durante el proyecto

Concepto	Cantidad	Precio (€/m ²)	Área (m ²)	Coste (€)
Membrana Duracid	8	378,57	0,015	45,43 €

- **Coste de la planta**

La planta de NF donde se han llevado a cabo los experimentos está formada por distintos elementos que no se han usado solamente para este proyecto. Es por ello que, para saber el coste real de los aparatos durante el tiempo que han sido utilizados, se debe tener en cuenta la amortización.

$$Amortización = \frac{Coste\ equipo}{Vida\ útil} \cdot Tiempo\ uso$$

Donde la amortización y el coste del equipo se expresan en € y el tiempo de uso y la vida útil en años. Teniendo en cuenta que la planta se ha utilizado durante 3 meses y que la vida útil varía en función del elemento de la planta, se obtiene la tabla 13:

Tabla 13 Coste de los aparatos utilizados durante el proyecto

Equipo	Cantidad	Precio (€/ud)	Vida útil (años)	Coste (€)
Bomba Hydra-Cell	1	3616	8	113,00 €
Tanque 30 L	1	185,35	8	5,79 €
Termostato de circulación DIGIT-COOL	1	2184,6	8	68,27 €
Tubo PVC	3	2,3	5	0,35 €
Tubo acero inoxidable	2	18	8	1,13 €
Válvula bypass	1	268,8	8	8,40 €
Válvula de aguja	1	78,8	8	2,46 €
Variador de frecuencia	1	775	8	24,22 €
Fuente alimentación	1	596	8	18,63 €
Manómetro	2	22	8	1,38 €
Módulo membrana	1	5338,2	8	166,82 €
Spacers	2	693,3	5	69,33 €
Bomba de mano	1	666,7	8	20,83 €
Caudalímetro	1	476	8	14,88 €
Portafiltro	1	26,7	8	0,83 €
Filtro	1	5,1	1	1,28 €
Tubo capilar	1	126,65	5	6,33 €
Ordenador	1	725	5	36,25
Licencia LabView	1	749	-	-
TOTAL				560,16 €

La licencia del programa LabView se considera que no tiene cuota anual debido a un convenio de la UPC con la empresa que lo proporciona.

- **Costes equipo del laboratorio**

En el laboratorio donde se han llevado a cabo los experimentos, se han usado distintos equipos para analizar las muestras. Estos equipos son de uso común para todos los proyectos. Para calcular estos costes, se ha tenido en cuenta la amortización, igual que en el caso anterior. Los datos se recogen en la tabla 14:

Tabla 14 Costes asociados a los equipos del laboratorio utilizados

Equipo	Cantidad	Precio (€/ud)	Vida útil (años)	Coste (€)
pH-metro	1	339,94	8	10,62 €
Conductímetro	1	513,04	8	16,03 €
Báscula de precisión	1	123,37	8	3,86 €
TOTAL				30,51 €

- **Costes eléctricos**

En este apartado se tiene en cuenta la electricidad que consume la bomba de la instalación, la cual tiene un consumo de 0,6 kWh, igual que los demás aparatos del laboratorio. El precio de la iluminación de la sala no se ha tenido en cuenta. Estos cálculos figuran en la tabla 15:

Tabla 15 Costes asociados a la electricidad consumida

Concepto	Cantidad (horas)	Precio (€/kWh)	Coste (€)
Electricidad bomba	80	0,6	48,00

- **Costes análisis muestras**

Las muestras extraídas se analizan en el equipo de ICP-OES e ICP-MS. Los resultados se muestran en la tabla 16:

Tabla 16 Costes asociados al análisis de las muestras

Técnica analítica	Precio (€/h)	Tiempo (h)	Coste (€)
ICP-OES	135	5	675
ICP-MS	150	5	750
SEM	187,5	2	375
XPS	120	2	240
Infrarrojos	22,5	1	22,5
TOTAL			2062,50 €

- **Coste de personal**

Finalmente se calculan los costes derivados de la contratación de una persona para realizar el proyecto (Tabla 17). Esta persona se considera diplomada y titulada de primer ciclo universitario según el Convenio colectivo del sector de empresas de Ingeniería y oficinas de estudios técnicas. El salario mínimo de este grupo es de 17.544,24 €/año. Si trabaja 40 horas semanales, se ha calculado que el salario por hora es 8,1 € aproximadamente. Por otro lado, la memoria ha sido revisada por dos diplomados de tercer ciclo universitario, que tienen un salario mínimo de 23.618,18 €/año. Su salario por hora sería, aproximadamente, de 10,90 € (34).

Tabla 17 Costes derivados de la contratación de personal

Concepto	Cantidad (h)	Salario (€/h)	Coste (€)
Búsqueda bibliográfica	50	8,1	405,00 €
Proceso experimental	150	8,1	1215,00 €
Redacción memoria	100	8,1	810,00 €
Análisis resultados	150	8,1	1215,00 €
Revisión memoria	50	10,9	545,00 €
TOTAL			4190,00 €

- **Coste final proyecto**

En la tabla 18 se hace una recopilación de todos los costes asociados a este proyecto para así obtener su precio total.

Tabla 18 Costes totales referidos al proyecto

Concepto	Coste (€)
Reactivos y agua	357,60 €
Materiales	45,43 €
Planta	560,16 €
Equipo laboratorio	30,51 €
Electricidad	48,00 €
Análisis de muestras	2062,50 €
Personal	4190,00 €
TOTAL	7294,20 €

No se ha tenido en cuenta el equipo del ingeniero (gafas de protección, bata) ya que se considera material que todo ingeniero técnico debe tener. También se ha menospreciado los costes asociados a los guantes, material de vidrio y plástico, pipetas y puntas de las pipetas ya que es un material que se compra a gran escala y se cree que su precio es insignificante para tenerlo en cuenta en el proyecto.

Bibliografia

1. Havlík, T. Leaching of Copper Sulphides. A: *Hydrometallurgy*. 2010, núm. August, p. 184,185.
2. Taute, J.J. et al. Improved Copper / Iron Selectivity in Solvent Extraction. A: . 2015, núm. July, p. 281-290.
3. Mulder, M. *Basic principles of membrane technology*. Second. Enschede: 1997.
4. Mahendra Paipuri. 1: Dead end and cross-flow filtration | Download Scientific Diagram. A: [en línia]. [Consulta: 1 abril 2019]. Disponible a: https://www.researchgate.net/figure/Dead-end-and-cross-flow-filtration_fig1_324452203.
5. Roy, Y., Warsinger, D.M. i Lienhard, J.H. Effect of temperature on ion transport in nanofiltration membranes: Diffusion, convection and electromigration. A: *Desalination*. Elsevier, 2017, Vol. 420, p. 241-257.
6. Micro-Filtracion. A: [en línia]. [Consulta: 30 abril 2019]. Disponible a: <http://orbitalingenieria.com.ar/productos/micro-filtracion-tangencial-orbital-ingenieria/>.
7. Schäfer, A.I. et al. Chapter 8 Fouling in Nanofiltration. A: *Nanofiltration - Principles and Applications*. 2004, p. 10-18.
8. Roy, Y., Sharqawy, M.H. i Lienhard V, J.H. Modeling of flat-sheet and spiral-wound nanofiltration configurations and its application in seawater nanofiltration. A: *Journal of Membrane Science*. 2015, Vol. 493, p. 360-372.
9. Four types of Membrane Fouling - Membrane Solutions. A: [en línia]. [Consulta: 22 març 2019]. Disponible a: https://www.membrane-solutions.com/News_1224.htm.
10. Tiraferri, A. Membrane-based water treatment to increase water supply. A: [en línia]. 2014, [Consulta: 22 març 2019]. Disponible a: <http://www.colloid.ch/membranes>.
11. Gitis, V. i Rothenberg, G. *Ceramic membranes : new opportunities and practical applications*. Weinheim : Wiley-VCH, 2016. ISBN 9783527696550.
12. Baker, R.W. *Membrane Technology and Applications Third Edition*. A: [en línia]. p. 18-20. [Consulta: 22 març 2019]. Disponible a: www.wiley.com.
13. Ismail, Ahmad Fauzi, Jye, L.W. *Nanofiltration membranes: synthesis, characterization, and applications* | Ismail, Ahmad Fauzi; Jye, Lau Woei | download [en línia]. 2017. [Consulta: 22 març 2019]. Disponible a: <https://b-ok.cc/book/2872163/348c24>.
14. Sablani, S.S. et al. DESALINATION Concentration polarization in ultrafiltration and reverse osmosis: a critical review. A: *Desalination*. 2001, Vol. 141, p. 269-289.
15. Pages, N. et al. Rejection of trace ionic solutes in nanofiltration: Influence of aqueous phase composition. A: *Chemical Engineering Science*. 2013, Vol. 104, p. 1107-1115.

16. Uribe, B.E.C., Miranda, D.M.I.A. i Costa, D.E.S. Estudio del proceso de nanofiltración para la desmineralización de lactosuero dulce. A: *Departamento de ingeniería química y nuclear*. 2005, Vol. Doctor, p. 322.
17. Yaroshchuk, A.E. Dielectric exclusion of ions from membranes. A: . 2000, p. 194,195.
18. Schoch, R.B., Han, J. i Renaud, P. Transport phenomena in nanofluidics. A: *Reviews of Modern Physics*. 2008, Vol. 80, núm. 3, p. 839-883.
19. Mullett, M., Fornarelli, R. i Ralph, D. Nanofiltration of mine water: Impact of feed pH and membrane charge on resource recovery and water discharge - Bing. A: . 2014,
20. Kose Mutlu, B. et al. Application of nanofiltration for Rare Earth Elements recovery from coal fly ash leachate: Performance and cost evaluation. A: *Chemical Engineering Journal*. Elsevier, 2018, Vol. 349, núm. May, p. 309-317.
21. Visser, T.J.K. et al. The removal of acid sulphate pollution by nanofiltration. A: *Desalination*. 2001, Vol. 140, núm. 1, p. 79-86.
22. López, J. et al. Experimental and theoretical study of nanofiltration of weak electrolytes: SO₄²⁻/HSO₄⁻ + H⁺ system. A: . 2018,
23. Lopez, J. et al. Evaluation of NF membranes as treatment technology of acid mine drainage: metals and sulfate removal. A: . 2018, p. 123-134.
24. López, J. et al. Application of nanofiltration for acidic waters containing rare earth elements: Influence of transition elements, acidity and membrane stability. A: *Desalination*. 2018, Vol. 430, p. 33-44.
25. Schütte, T. et al. Phosphorus recovery from sewage sludge by nanofiltration in diafiltration mode. A: *Journal of Membrane Science*. 2015, Vol. 480, p. 74-82.
26. Gomes, S. et al. Nanofiltration process for separating Cr(III) from acid solutions: Experimental and modelling analysis. A: . 2010,
27. Tanninen, J., Mänttari, M. i Nyström, M. Nanofiltration of concentrated acidic copper sulphate solutions. A: *Desalination*. 2006, Vol. 189, p. 92-96.
28. González, M.P. et al. DESALINATION Purification of phosphoric acid solutions by reverse osmosis and nanofiltration. A: *Desalination*. 2002, Vol. 147, p. 315-320.
29. viscosidad dinámica de agua a diferentes temperaturas. A: [en línia]. [Consulta: 15 maig 2019]. Disponible a: <https://es.scribd.com/doc/58553351/viscosidad-dinamica-de-agua-a-diferentes-temperaturas>.
30. Research Equipment — Barcelona Research Center in Multiscale Science and Engineering — UPC. Universitat Politècnica de Catalunya. A: [en línia]. [Consulta: 2 maig 2019]. Disponible a: <https://multiscale.upc.edu/en/infrastructure>.
31. D.Skoog, D. West, F.J.Holler, S.R.C. *Analytical Chemistry 9th Edition*. 2014.

32. Espectrometría infrarroja. A: [en línia]. [Consulta: 13 maig 2019]. Disponible a: https://www.espectrometria.com/espectrometra_infrarroja.
33. Weinman, S. Development of Anti-fouling Membranes for Water Treatment. A: . 2018, p. 140-155.
34. XVIII CONVENIO COLECTIVO NACIONAL DE EMPRESAS DE INGENIERIA Y OFICINAS DE ESTUDIOS TÉCNICOS. A: [en línia]. 2017. [Consulta: 10 maig 2019]. Disponible a: https://www.ccoo-servicios.es/archivos/serveistecnicos/2017_Convenio-ingenierias-XVIII_2014-2017.pdf.

Anexo A. Diagramas de especiación

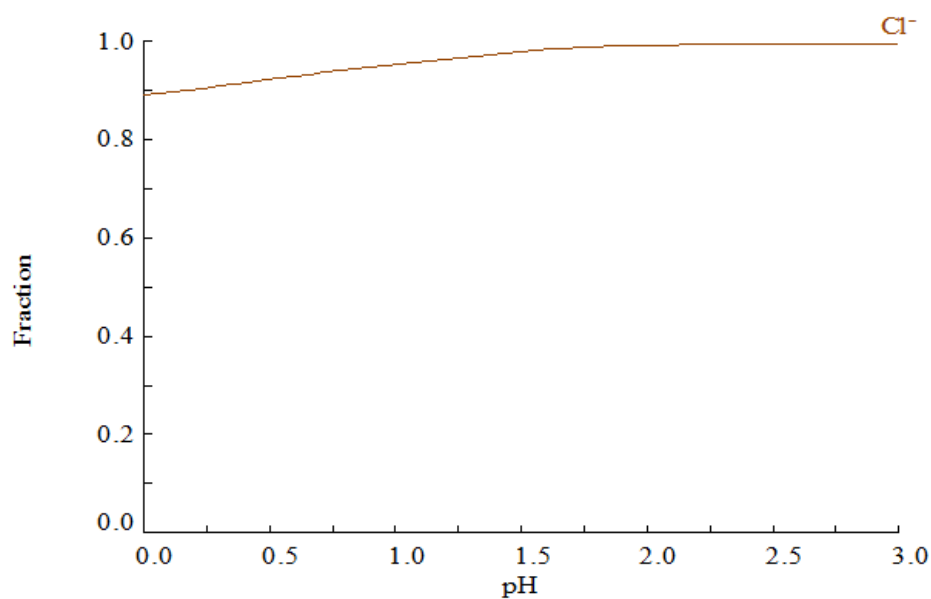


Fig. 68 Diagrama de especiación del Cl entre los pH 0 y 3

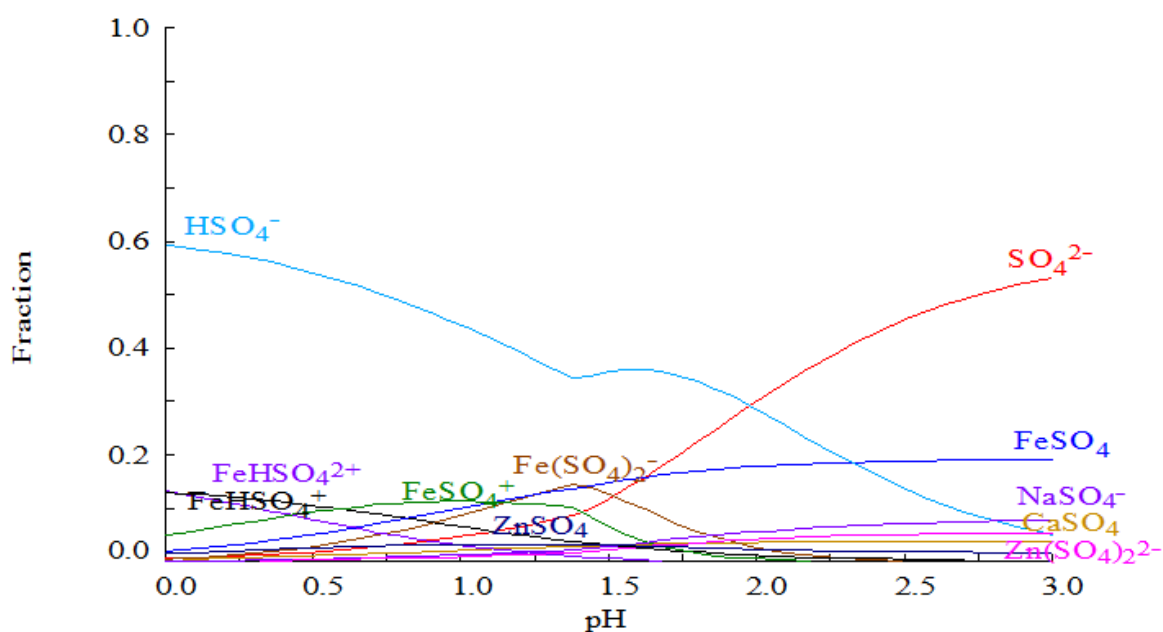


Fig. 69 Diagrama de especiación del SO_4 entre los pH 0 y 3

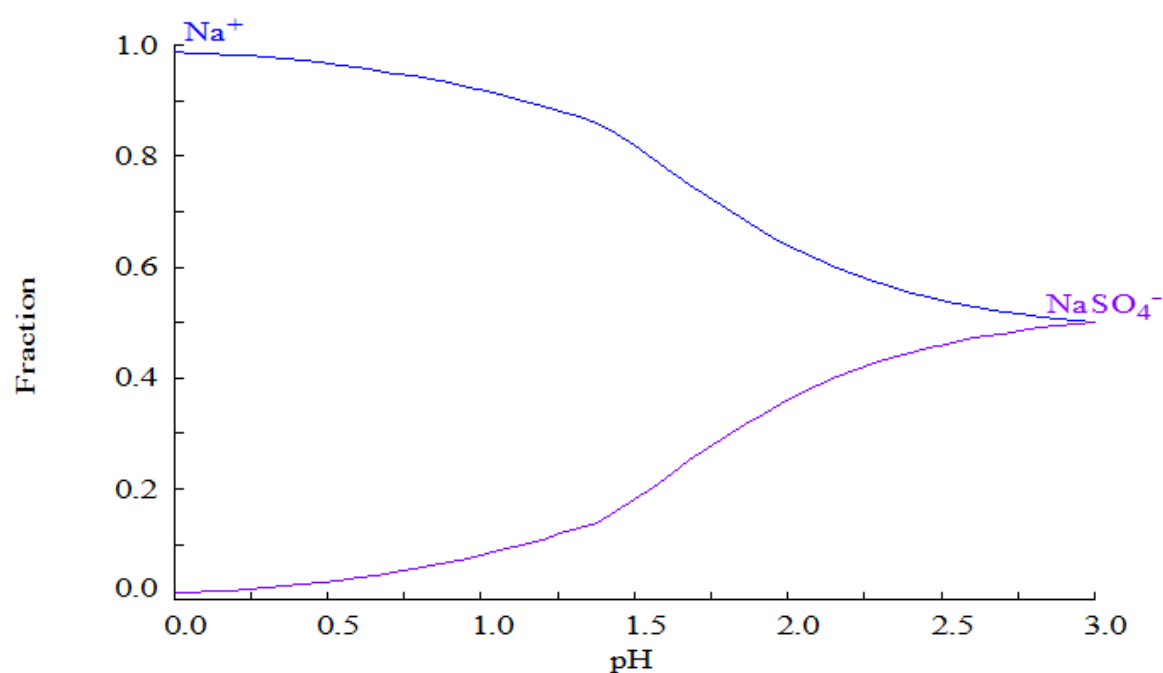


Fig. 70 Diagrama de especiación del Na entre los pH 0 y 3

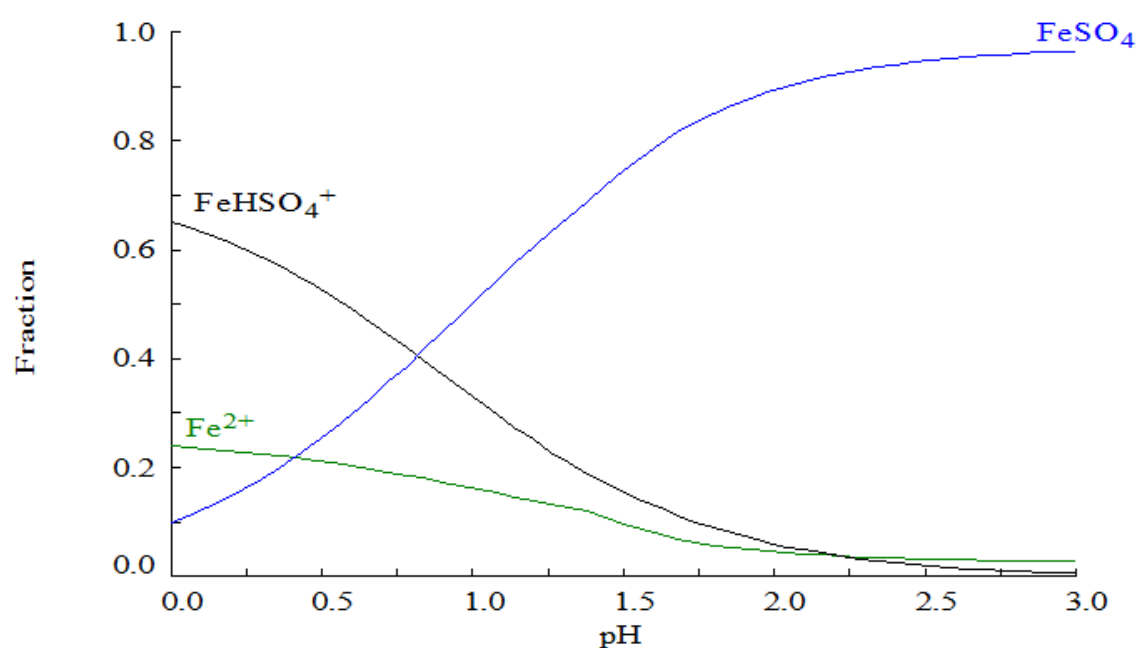


Fig. 71 Diagrama de especiación del Fe^{2+} entre los pH 0 y 3

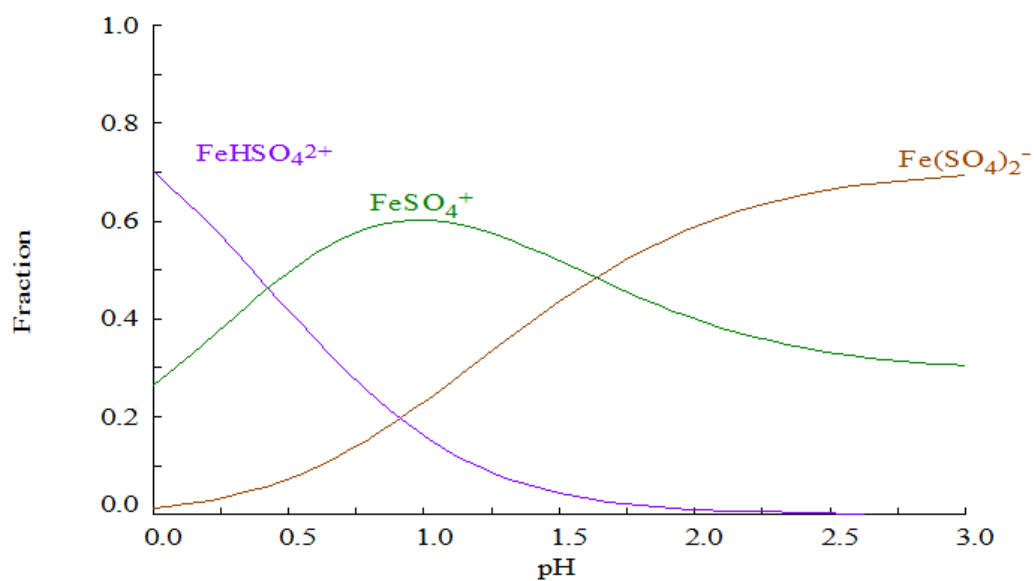


Fig. 72 Diagrama de especiación del Fe³⁺ entre los pH 0 y 3

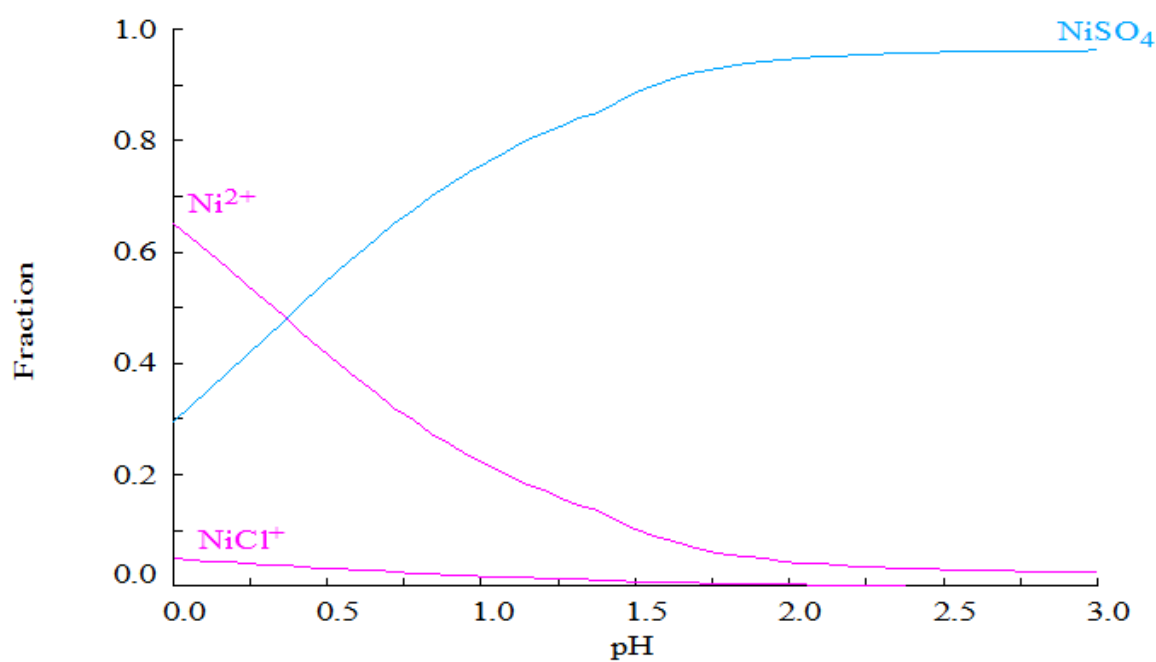


Fig. 73 Diagrama de especiación del Ni entre los pH 0 y 3

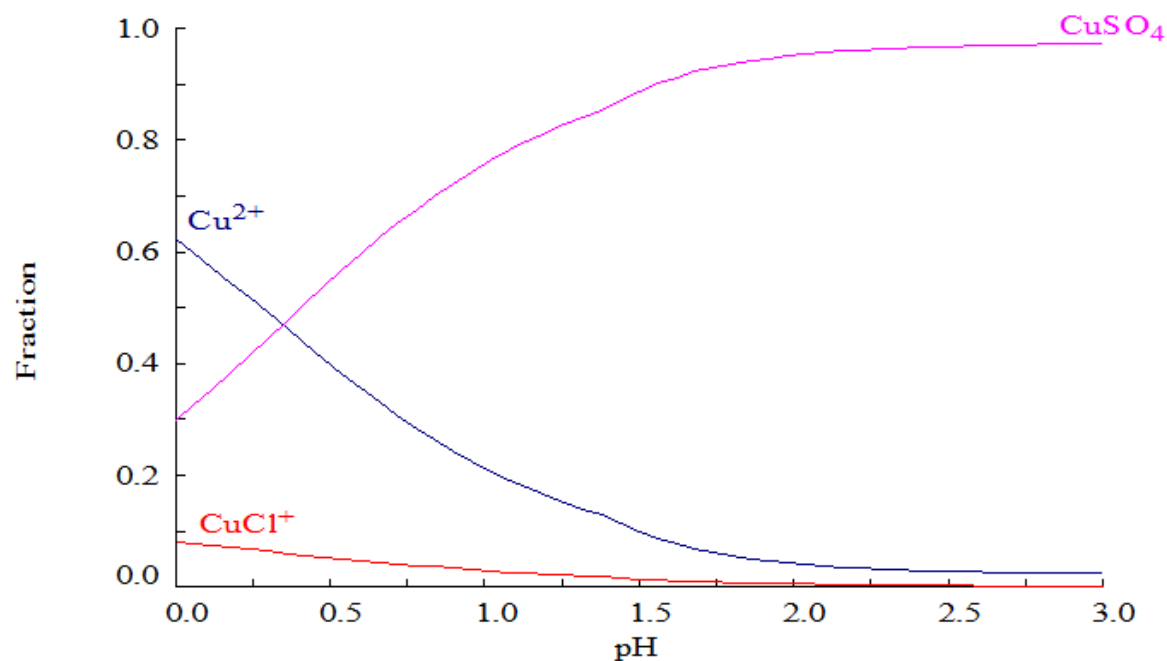


Fig. 74 Diagrama de especiación del Cu entre los pH 0 y 3

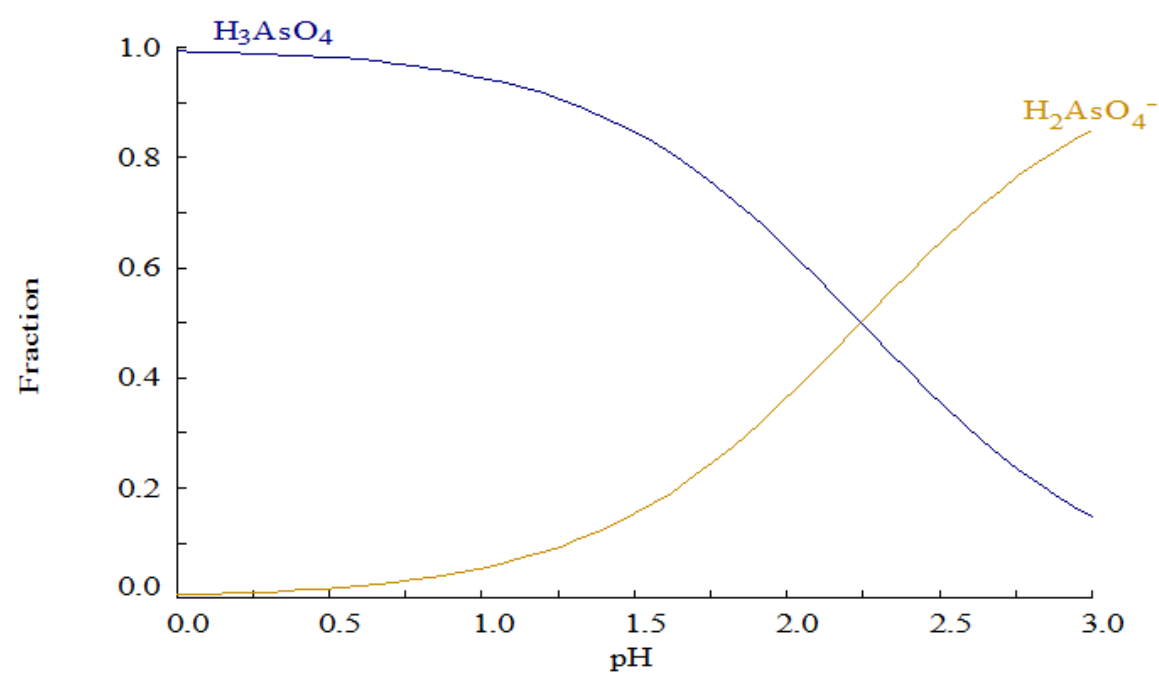


Fig. 75 Diagrama de especiación del As entre los pH 0 y 3

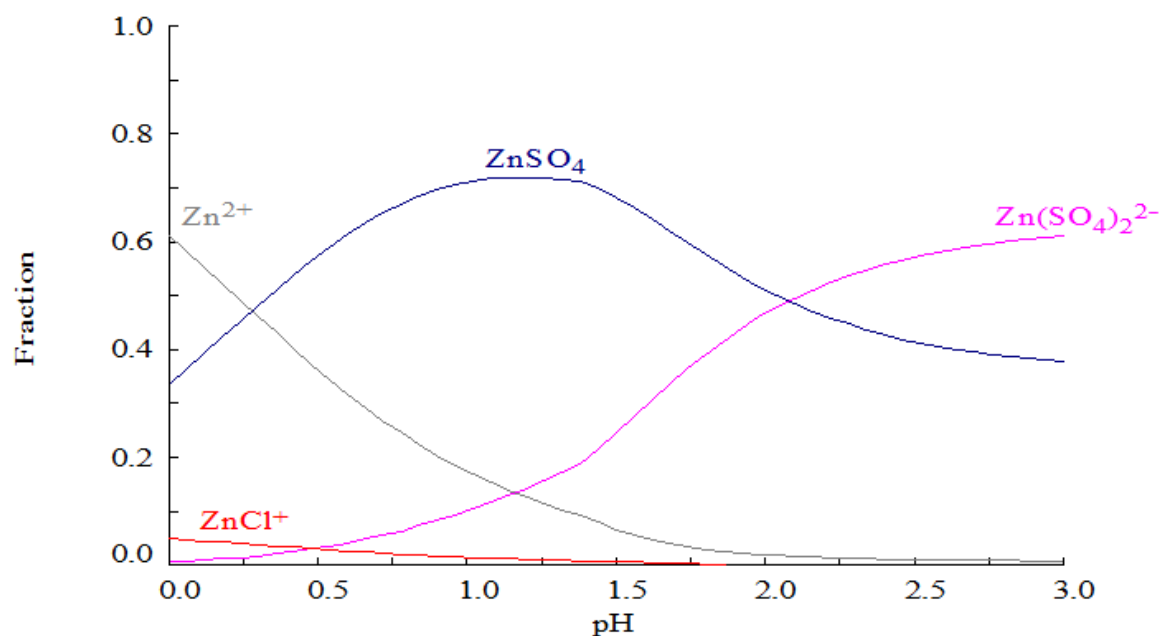


Fig. 76 Diagrama de especiación del Zn entre los pH 0 y 3

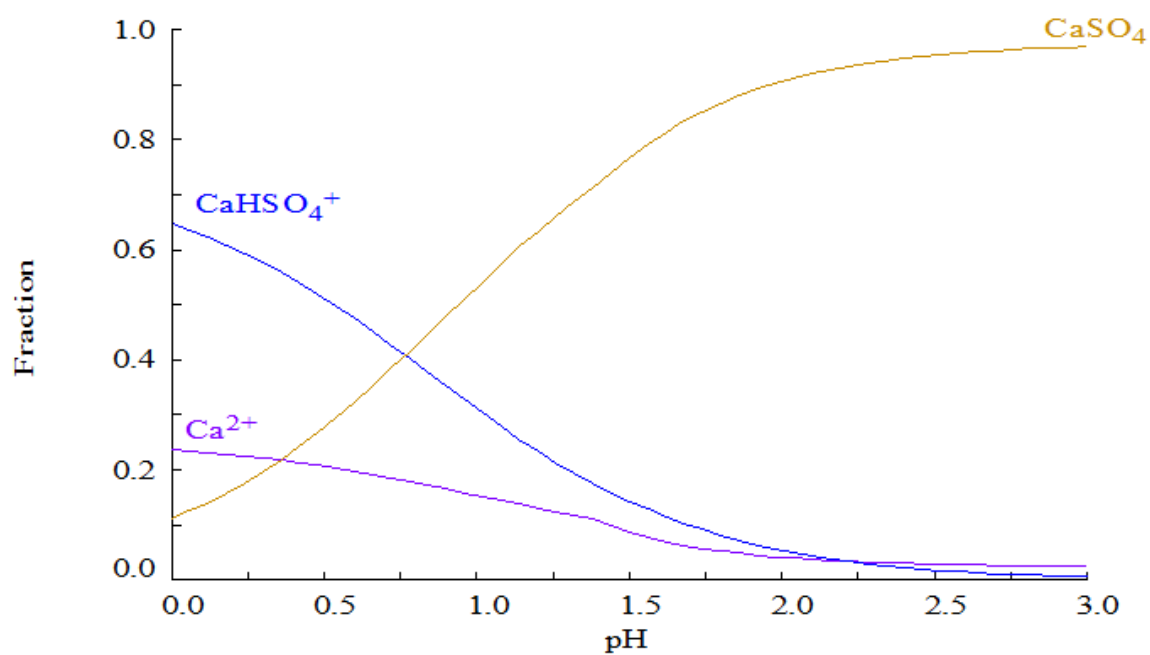


Fig. 77 Diagrama de especiación del Ca entre los pH 0 y 3

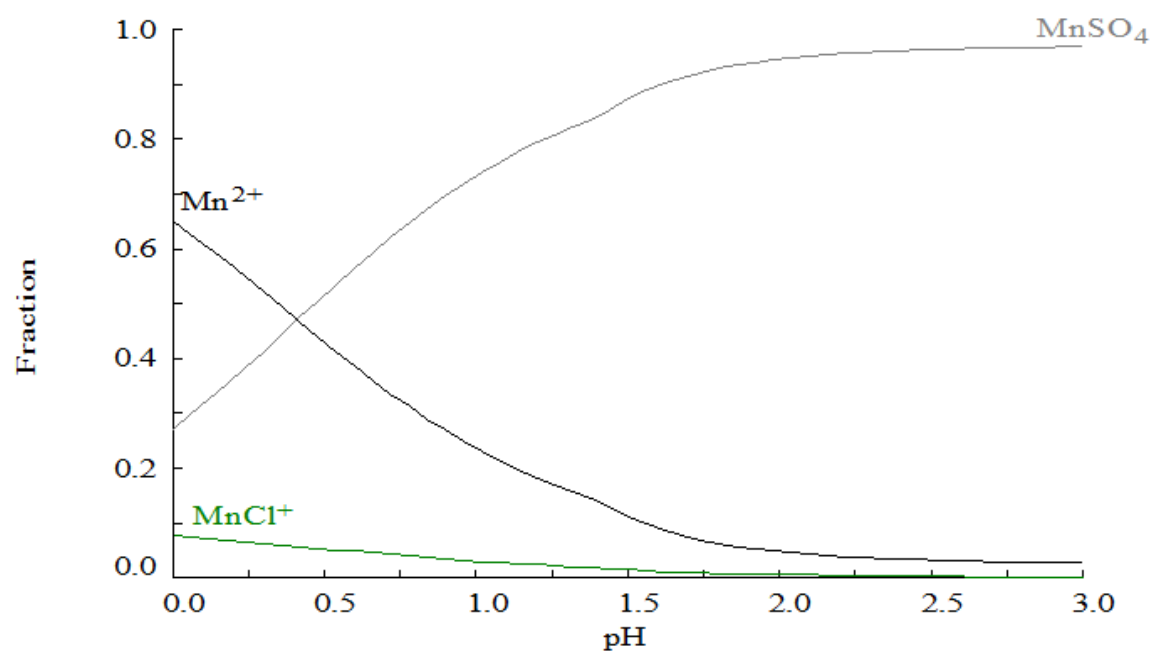


Fig. 78 Diagrama de especiación del Mn entre los pH 0 y 3

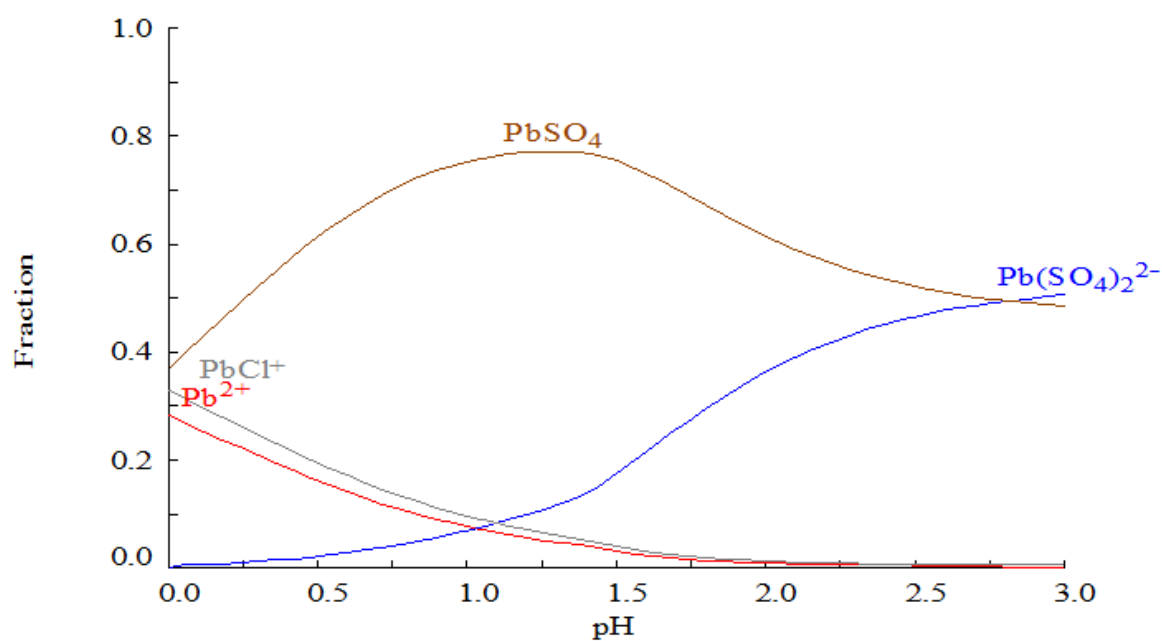
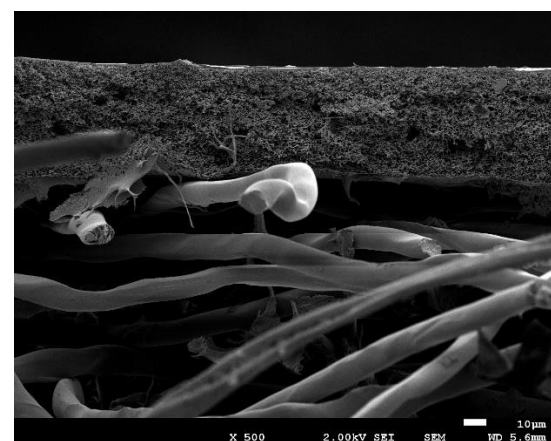
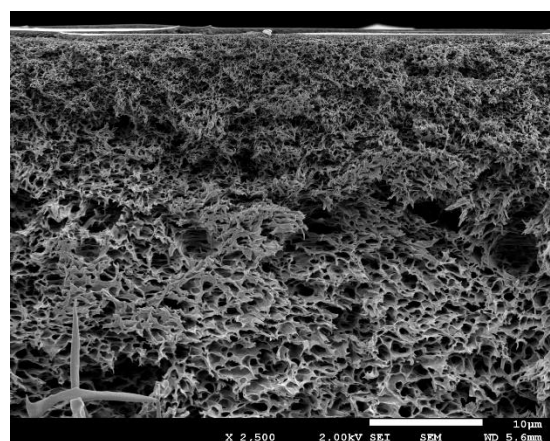
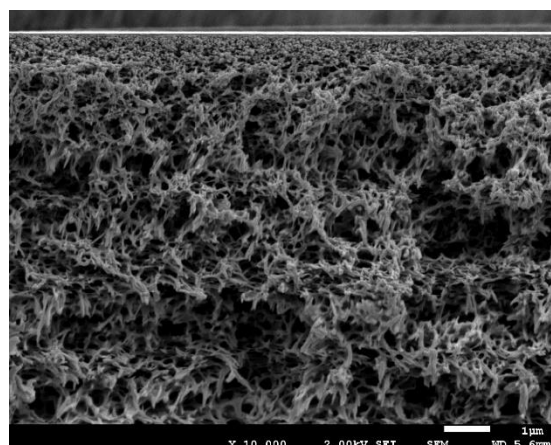
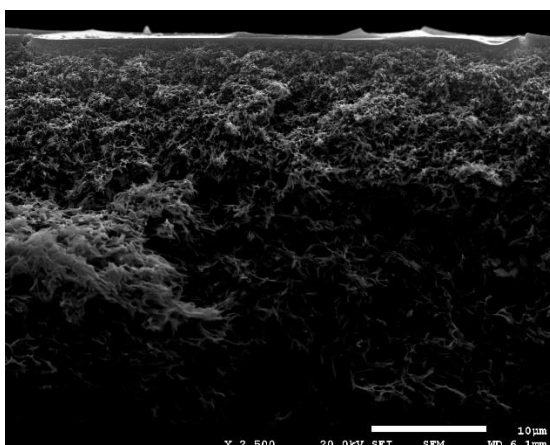
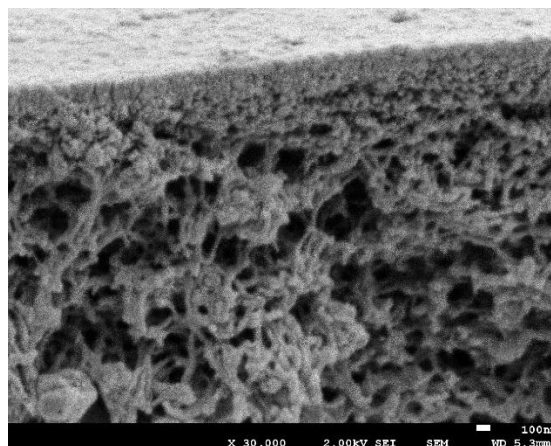
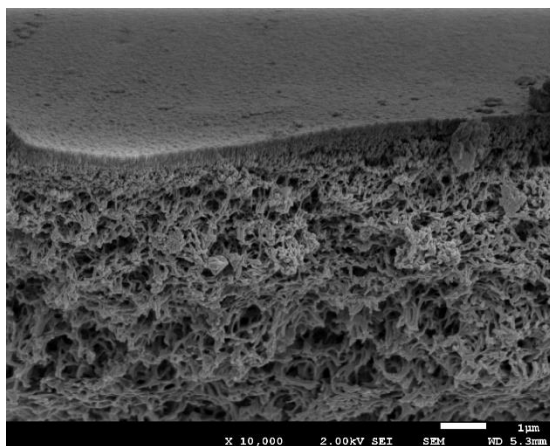
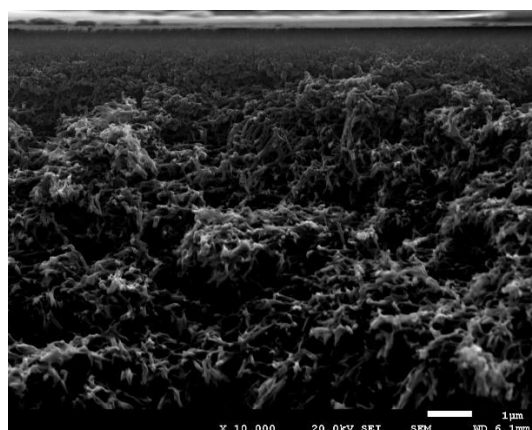


Fig. 79 Diagrama de especiación del Pb entre los pH 0 y 3

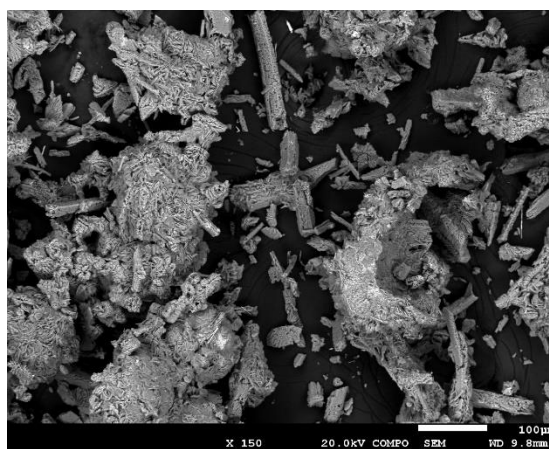
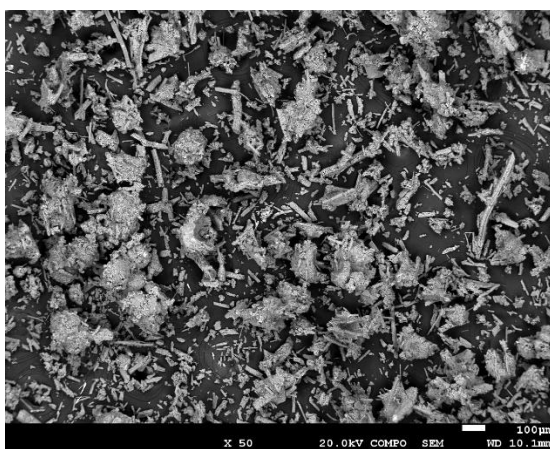
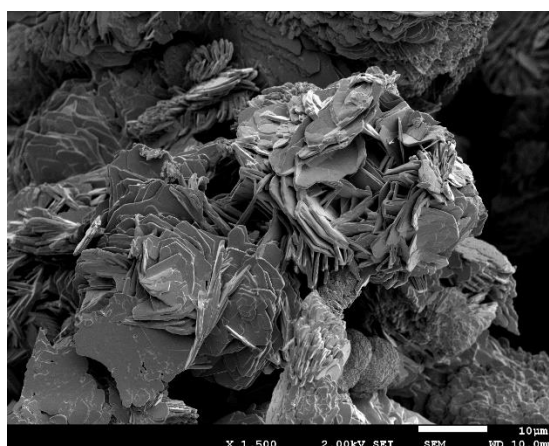
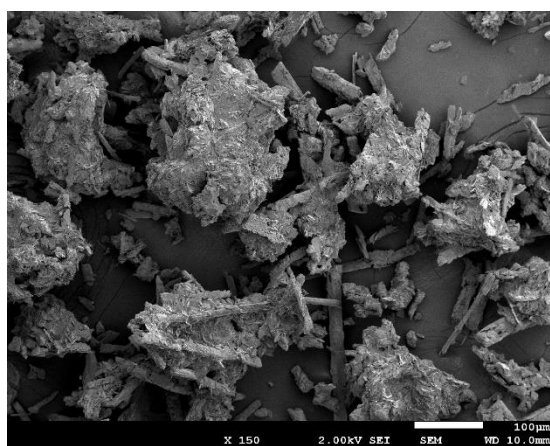
Anexo B. Imágenes de microscopía

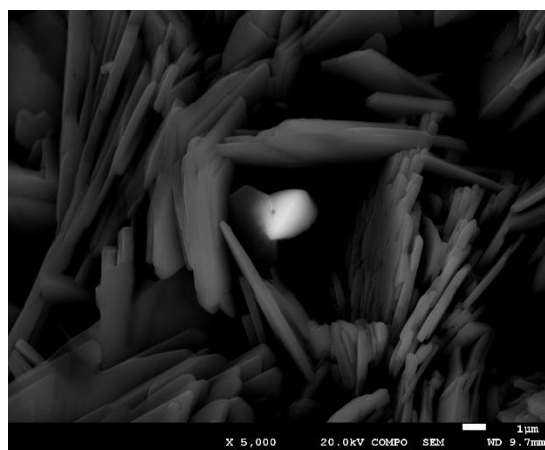
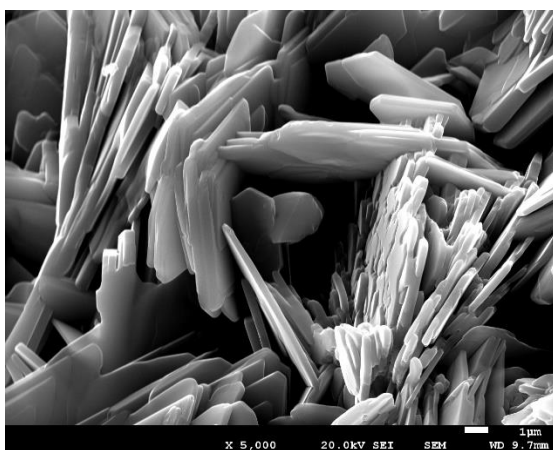
Capas de la membrana





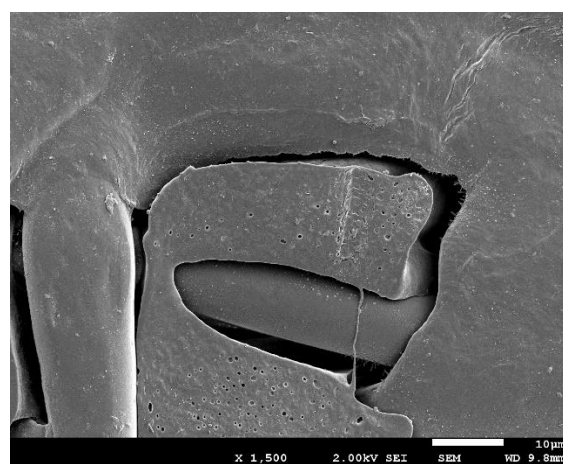
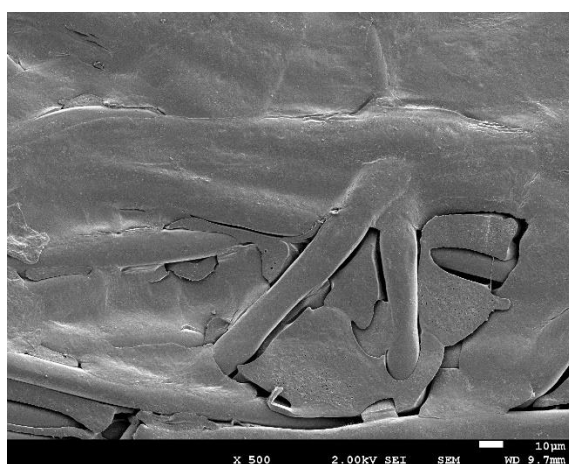
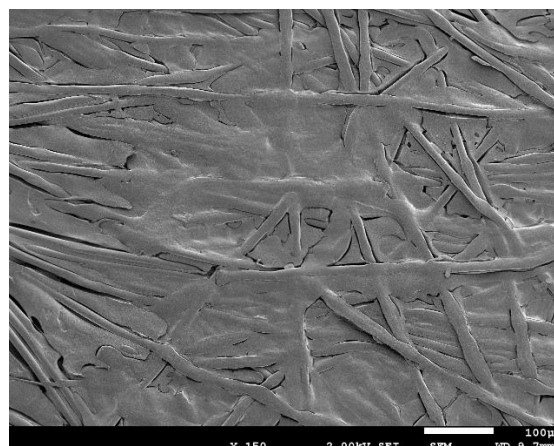
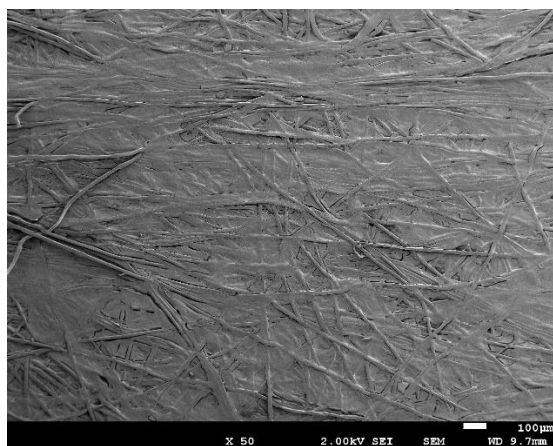
Precipitado



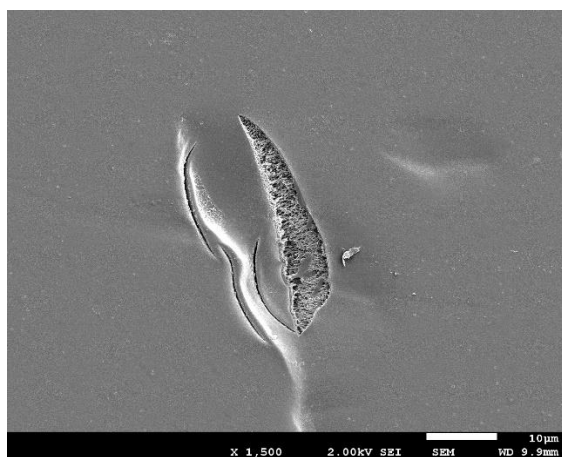
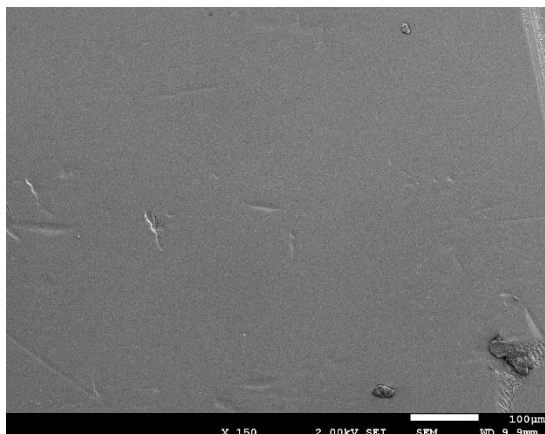


Precipitado en las membranas

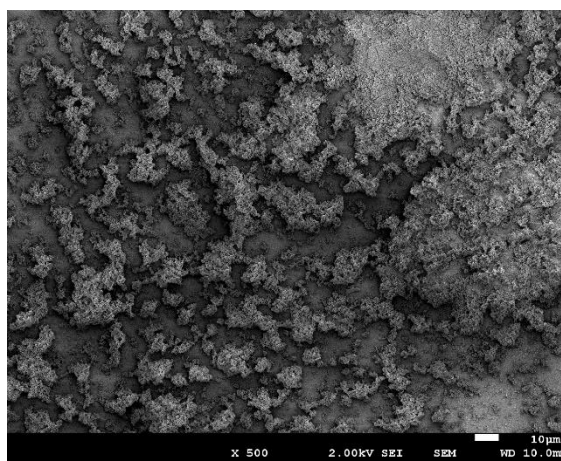
- Soporte de las membranas



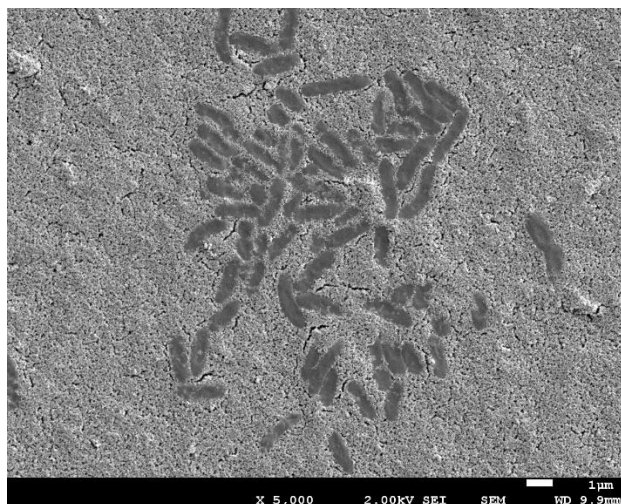
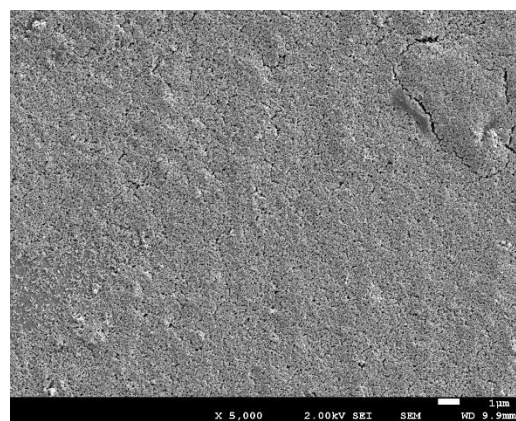
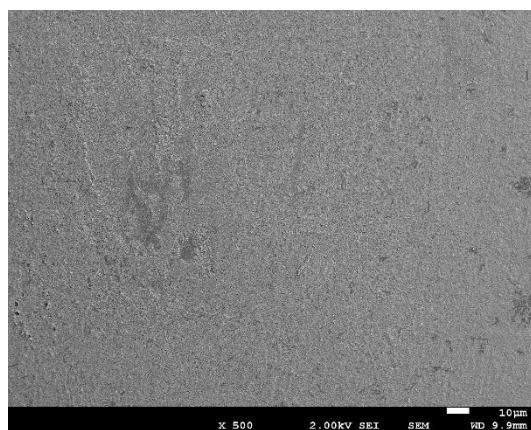
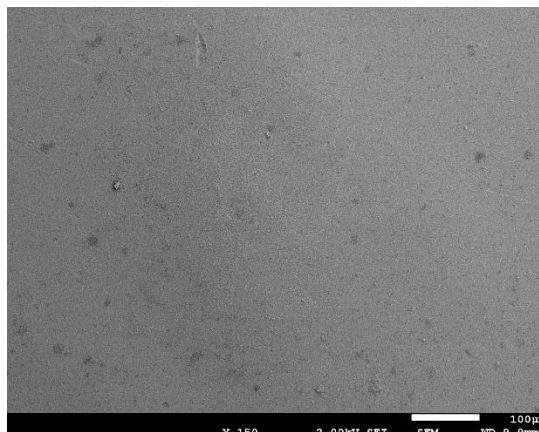
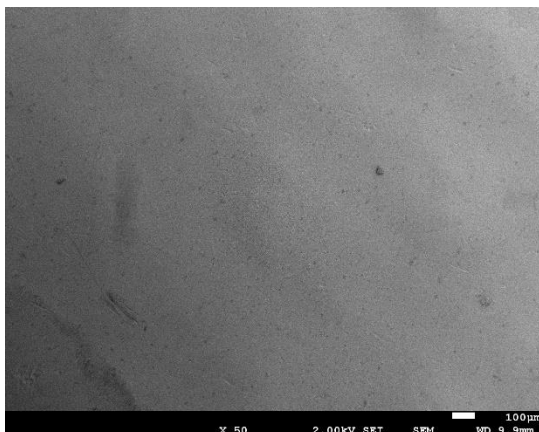
- Capa activa membrana virgen



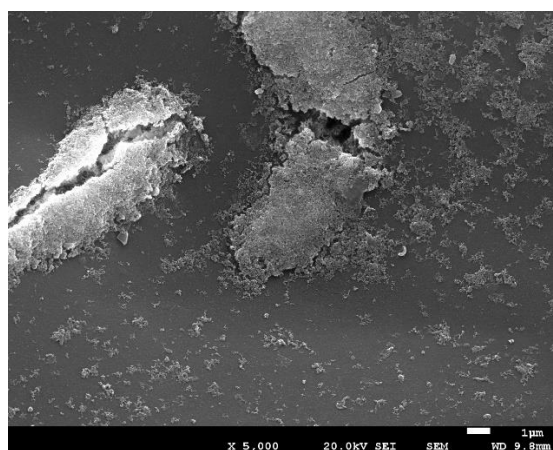
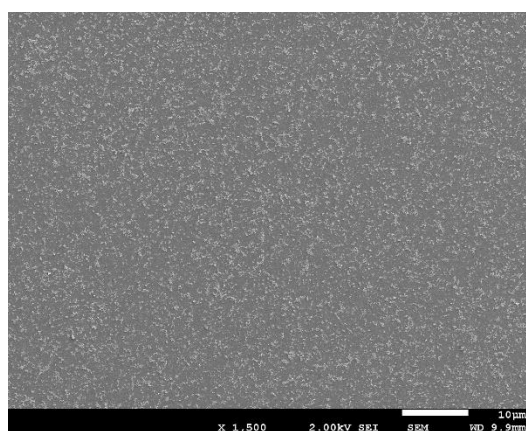
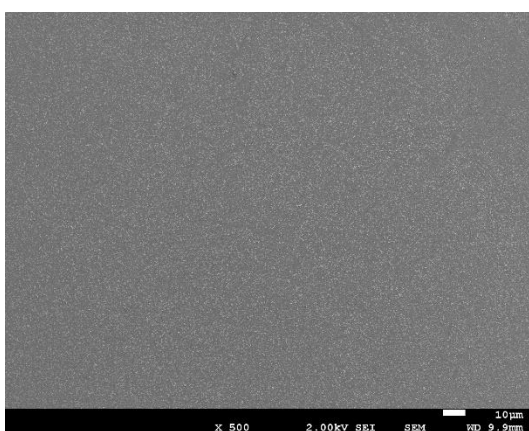
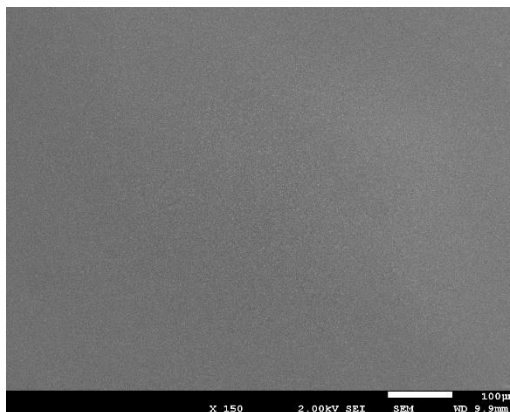
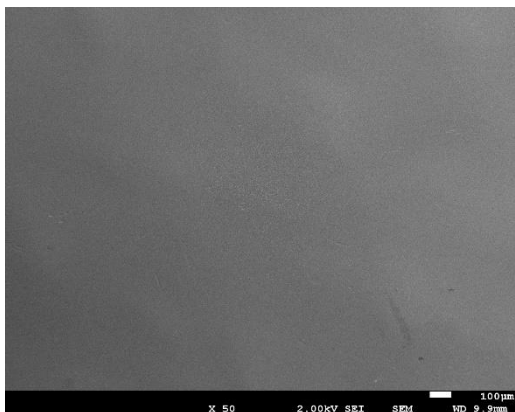
- Membrana disolución mínima



- **Membrana disolució media**



- Membrana dissolució máxima



Anexo C. Comparación de rechazos

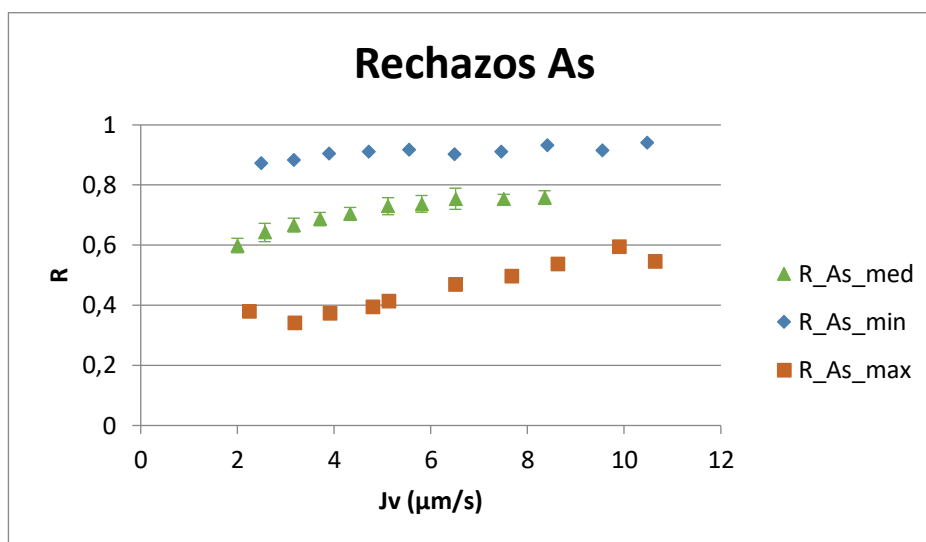


Fig. 80 Rechazos experimentales del As para las 3 disoluciones iniciales

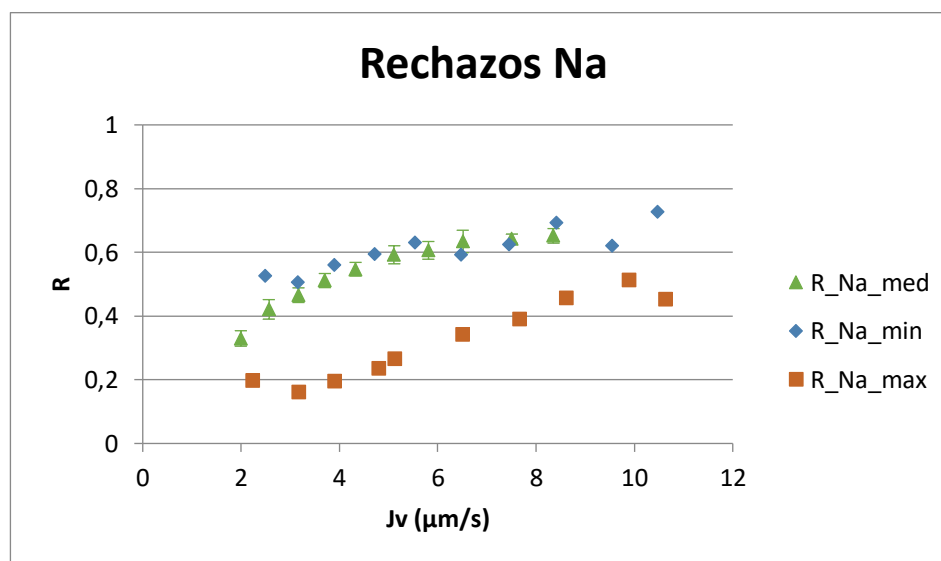


Fig. 81 Rechazos experimentales del Na para las 3 disoluciones iniciales

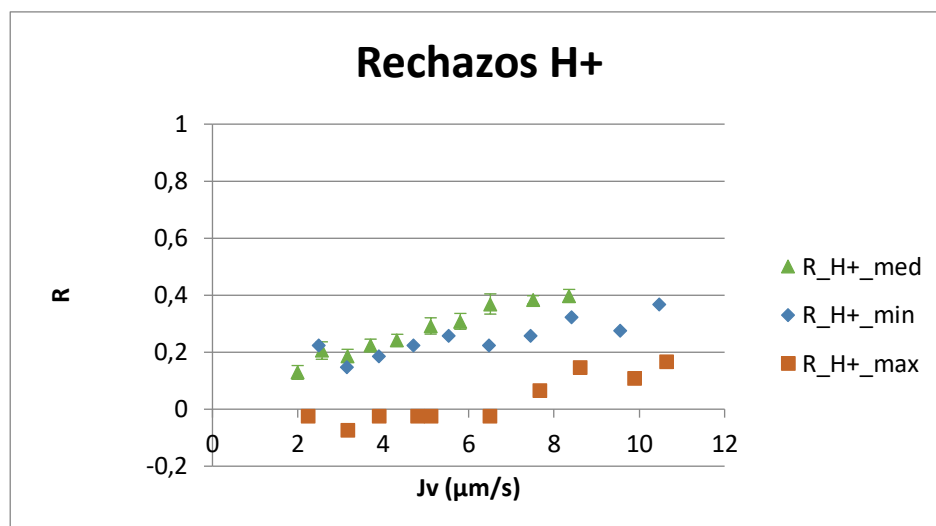


Fig. 82 Rechazos experimentales del H⁺ para las 3 disoluciones iniciales

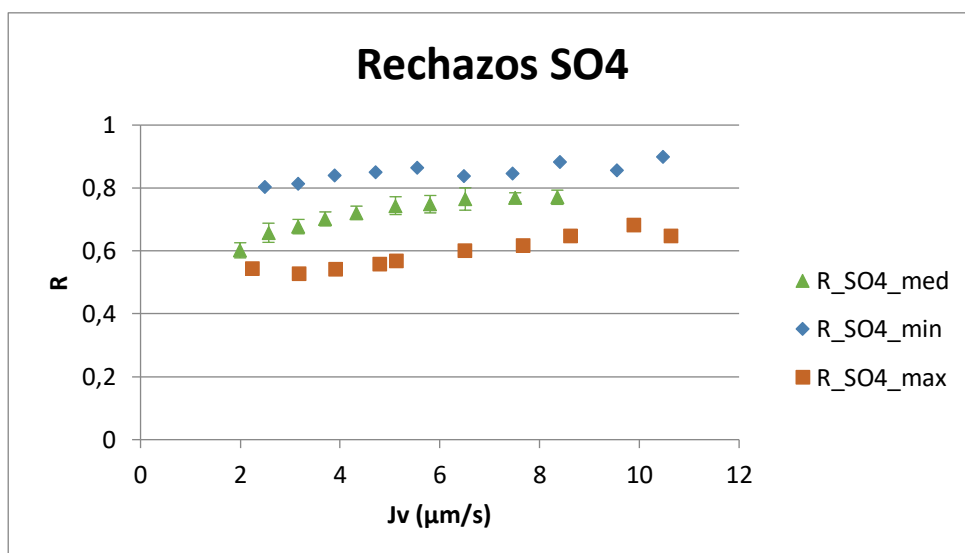


Fig. 83 Rechazos experimentales del SO₄ para las 3 disoluciones iniciales

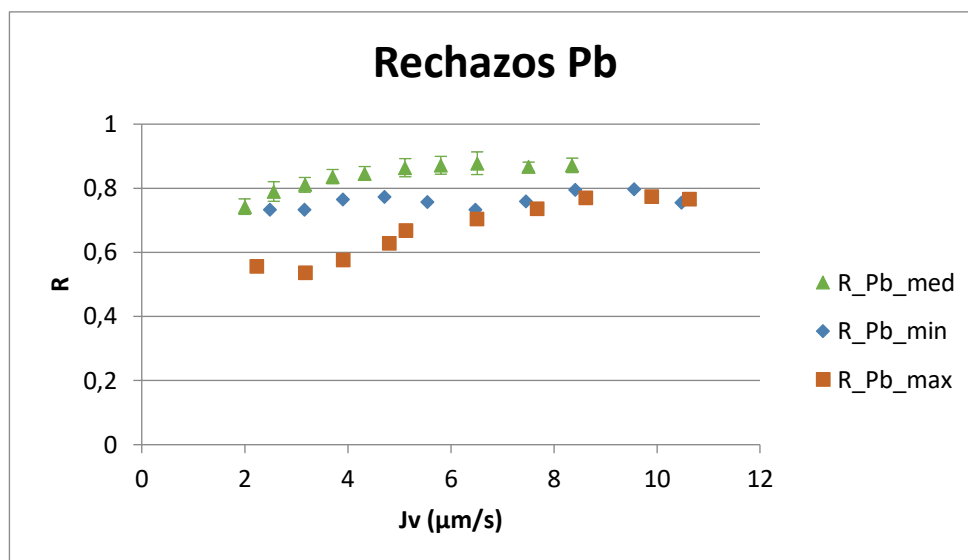


Fig. 84 Rechazos experimentales del Pb para las 3 disoluciones iniciales